NANOSEKUNDENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR ELEKTRONENÜBERTRAGUNG IN POLAREN LÖSUNGSMITTELN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Heinrich Schomburg
aus Wolfhagen

Göttingen 1975

NANOSEKUNDENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR ELEKTRONENÜBERTRAGUNG IN POLAREN LÖSUNGSMITTELN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Heinrich Schomburg
aus Wolfhagen

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. A. Weller

Korreferent: Prof. Dr. H. Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1972 bis Juni 1975 am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie, in Göttingen durchgeführt.

Für die Unterstützung, die ich im Verlauf der Arbeit erfuhr, möchte ich mich bei allen Beteiligten bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. Weller, dem Leiter der Abteilung Spektroskopie, für die Ermöglichung dieser Arbeit, für sein begleitendes Interesse und für viele anregende und klärende Diskussionen.

Für die Unterstützung durch Herrn Dr. H. Staerk, besonders bei der Bewältigung der zahlreichen Meßprobleme, bin ich ebenfalls dankbar.

Herrn B. Frederichs danke ich für die Herstellung der vielen Meßproben und für seine Mithilfe bei den temperaturabhängigen Messungen ebenso wie Herrn Dr. Kühnle und seinen Mitarbeitern für die Reinigung von Substanzen und Lösungsmitteln.

Den Angehörigen der Werkstätten danke ich für ihre Mithilfe bei der Weiterentwicklung der Laserapparatur, insbesondere Herrn H. Meyer für den Entwurf und Aufbau elektronischer Komponenten.

Bei den Rechnungen am Computer wurde ich von Herrn Dr. M. Schulz und von Herrn U. Dierk unterstützt, wofür ich mich ebenfalls bedanken möchte.

Nicht zuletzt danke ich Elisabeth für die Geduld, die sie in dieser Zeit für mich aufbrachte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0001

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1
   1.1 Übersicht 1
   1.2 Ungelöschte Systeme, allgemeine Fragen der ns-Spektroskopie 2
   1.3 Gelöschte Systeme 9

2. Apparaturen 16
   2.1 Absorptionsspektralphotometer, Fluoreszenzspektralphotometer 16
   2.2 ns-Emissions- und Absorptionsapparatur 16

3. Experimente 26
   3.1 Substanzen, Lösungsmittel 26
   3.2 Linearitätstests 28
   3.3 Auswertung der Signale 32
   3.4 Messungen an ungelöschten Systemen 37
   3.5 Gelöschte Proben in Acetonitril 63
   3.5.1 Löschung durch Elektronenakzeptoren 63
   3.5.2 Löschung durch Elektronendonatoren 97
   3.5.3 Löschung durch Elektronendonator und -akzeptor 121
   3.6 Gelöschte Systeme in Methanol 132
   3.6.1 Löschung durch Elektronendonatoren 133
   3.6.2 Löschung durch Elektronenakzeptor 156
   3.6.3 Löschung durch Elektronendonator und -akzeptor 158
   3.7 Gelöschte Systeme in weiteren, polaren Lösungsmitteln 162

4. Diskussion 166

5. Zusammenfassung 174

Literaturverzeichnis 177

Lebenslauf 187

1. Einleitung

1.1. Übersicht

Die Nanosekunden-(ns-)Fluoreszenzspektroskopie ermöglicht es, die Fluoreszenzzeitfunktionen vieler atomarer und molekularer Systeme in einem Bereich von 10^{-9} bis 10^{-6} s zu bestimmen. Die ns-Absorptionsspektroskopie erlaubt es darüberhinaus, Aussagen über das Entstehen und Verschwinden nichtfluoreszierender, kurzlebiger Zwischenprodukte zu machen, die bei der Anregung und bei nachfolgenden Reaktionen gebildet werden. In vielen Fällen lassen sich Absorptionsspektren dieser Zwischenprodukte messen.

Eine vor Beginn dieser Arbeit aufgebaute ns-Absorptionsapparatur mit einem Stickstoff-(N_2-)Laser als Anregungslichtquelle wurde unter den Gesichtspunkten eines besseren Signal-Rausch-Verhältnisses und Verringerung störender Fluoreszenz weiterentwickelt, so daß z.B. in ungelöschten Systemen sehr präzise Singlett-Singlett- sowie (auch mit konventioneller Mikrosekunden-(µs-)Blitzlichtspektroskopie erhältliche) Triplett-Triplett-Spektren gemessen werden konnten.

Bei der Löschung elektronisch angeregter aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Elektronendonatoren oder -akzeptoren findet man in polaren Lösungsmitteln u.a. die Zwischenproduktspektren der entsprechenden Radikalionen.[1)] Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, die Prozesse aufzufinden, die eine Desaktivierung der Ionen bewirken, sowie die zugehörigen Reaktionskonstanten zu bestimmen.

Zu Beginn der Arbeit war die "homogene" Rekombination der Radikalionen in dem Lösungsmittel Acetonitril unter Bildung von Molekülen im Triplettzustand bekannt und experimentell gesichert.[2)] Außerdem existierten vorläufige Messungen in Methanol, die zu Anfang ein schnelleres, möglicherweise

"geminales" Verschwinden der Ionen erkennen ließen. Die Frage, ob hierbei eine entsprechende schnelle Triplettbildung stattfindet, war noch offen und sollte ebenfalls untersucht werden.

Findet die Löschung angeregter aromatischer Kohlenwasserstoffe in unpolaren Lösungsmitteln statt, so werden sog. Heteroexcimere gebildet,[3] deren Zeitfunktion man sowohl in Emission als auch in Absorption verfolgen kann. Hier wurde geprüft, ob die Triplettbildung in diesen Systemen aus dem relaxierten Heteroexcimerenzustand erfolgt, (d.h. mit der Zeitkonstanten der Heteroexcimerenabklingfunktion) oder ob im Gegensatz dazu eine "prompte" Triplettbildung stattfindet, wie sie, unabhängig von der Lösungsmittelpolarität, von einer anderen Arbeitsgruppe gefunden worden war.[4]

Während der Zeitdauer dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung einer weiteren Arbeitsgruppe, die den "konventionellen" Mechanismus der Triplettbildung in diesen Systemen bestätigte.[5]

1.2. Ungelöschte Systeme, allgemeine Fragen der ns-Spektroskopie

Die Einstrahlung von Licht in die erste Absorptionsbande eines Moleküls M mit Singlettgrundzustand S_o führt zu einer Besetzung des niedrigsten elektronisch angeregten Singlettzustandes S_1. Im allgemeinen regt man dabei höher gelegene Schwingungsniveaus an, die aber in Lösung innerhalb von etwa 10^{-11} bis 10^{-12} s relaxieren. Die dann entstandene Verteilung wird durch eine Boltzmann-Statistik beschrieben, der größte Teil der angeregten Moleküle $^1M^*$ befindet sich dann im schwingungslosen Zustand.

Die Desaktivierung der angeregten Moleküle kann nun auf

verschiedene Weise erfolgen (Abb. 1):

1) Fluoreszenz in den Grundzustand S_o mit der Geschwindigkeitskonstanten k_f

2) strahlungsloser Übergang in den Grundzustand S_o (internal conversion, IC) mit k_{nr}

3) strahlungsloser Übergang in einen tiefer gelegenen Triplettzustand T_n (intersystem crossing, ISC) mit anschließendem schnellen Übergang in den tiefsten angeregten Triplettzustand T_1, Geschwindigkeitskonstante k_{isc}.

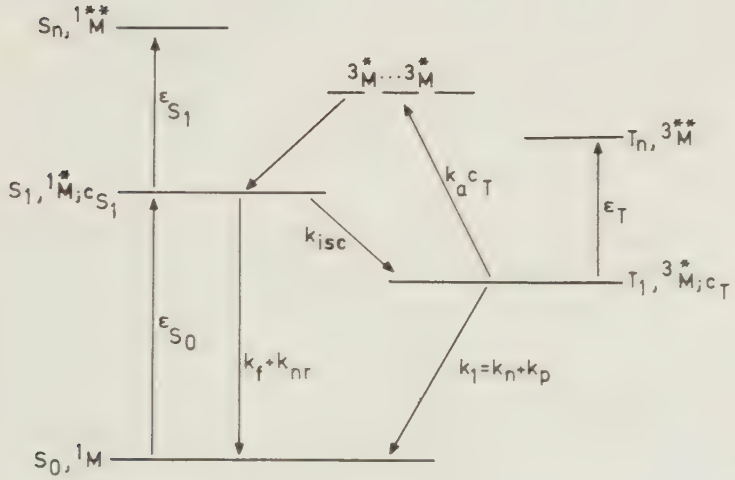


Abb. 1: Termschema von Molekülen mit Singlett-Grundzustand

Die Lebensdauer τ des ersten angeregten Singlettzustandes ist dann gegeben durch

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{nr} + k_{isc}} \,. \qquad (1a)$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt unter diesen Umständen

$$\phi_F = \frac{k_f}{k_f + k_{nr} + k_{isc}} = k_f \, \tau \, , \qquad (1b)$$

für die Triplettquantenausbeute gilt

$$\phi_{isc} = \frac{k_{isc}}{k_f + k_{nr} + k_{isc}} = k_{isc} \, \tau \, . \qquad (1c)$$

Fluoreszenz und internal conversion erfolgen zwischen Zuständen gleicher Multiplizität. Der strahlenhafte Übergang ist bei aromatischen Kohlenwasserstoffen gewöhnlich gut erlaubt und erfolgt mit Geschwindigkeitskonstanten k_f der Größenordnung 10^7 bis $10^9 \cdot s^{-1}$, die strahlungslose Umwandlung läuft im allgemeinen langsamer ab, in Abschätzungen wird sie sogar manchmal vernachlässigt (Summe aus Fluoreszenzquantenausbeute und Triplettquantenausbeute gleich 1 gesetzt).

Der Übergang in den Triplettzustand verläuft dagegen unter Spinumkehr und ist, zumindest zwischen "reinen" Zuständen, verboten. Spin-Bahn-Kopplung verhilft hier jedoch zu Geschwindigkeitskonstanten, die diesen Prozeß mit dem Übergang $S_1 \rightarrow S_o$ konkurrieren lassen. Die so entstandenen Triplettmoleküle besitzen ein eigenes, charakteristisches Absorptionsspektrum, das man häufig zu ihrem Nachweis heranziehen kann. Der Übergang $T_1 \rightarrow S_o$ geschieht meistens strahlungslos, unter geeigneten Umständen ist er als Phosphoreszenz sichtbar.

Grundzustandsabsorptions- und Fluoreszenzspektren sowie mit µs-Blitzlichtspektroskopie und photostationären Methoden gewonnene T_1-T_n-Spektren (im folgenden kurz als T-T-Spektren bezeichnet) sind inzwischen von einer großen Zahl von

Molekülen bekannt und z.T. auch theoretisch gedeutet.[6)]

Ebenso wie Grundzustandsmoleküle bzw. Moleküle im Triplettzustand besitzen auch Moleküle, die sich im ersten angeregten Singlettzustand befinden, ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Ist man an der Bestimmung dieses S_1-S_n-Spektrums (im folgenden kurz S-S-Spektrum genannt) interessiert, so scheiden photostationäre Verfahren oder µs-Blitzlichtspektroskopie wegen der kurzen Lebensdauer des Zustandes aus. Das gleiche gilt, wenn man die Besetzung des ersten angeregten Singlettzustandes in Emission (Fluoreszenz) oder Absorption zeitlich direkt verfolgen will. Auch der Aufbau von Triplettmolekülen (der mit der gleichen Zeitkonstante τ erfolgt, mit der die angeregten Singlettmoleküle verschwinden) läßt sich mit den oben genannten Methoden nicht beobachten. In allen Fällen muß die optische Anregung in Form eines Lichtimpulses erfolgen, dessen Halbwertsdauer kurz sein sollte gegen τ. Diese Art von Spektroskopie verlangt daher die Beherrschung von Lichtsignalen und Registrierung im Nanosekundenbereich.

Am relativ einfachsten zu erfüllen ist diese Forderung bei der Registrierung von Fluoreszenzzeitfunktionen. Wegen ihrer Empfindlichkeit verlangen Emissionsmessungen nur Anregungslichtimpulse geringer Energie, die somit verhältnismäßig leicht auf die erforderliche kurze Dauer gebracht werden können. Spezielle Lampen mit Impulsen bis herab zu 1 ns Halbwertsdauer sind inzwischen erhältlich. Durch die Anwendung repetitiver Methoden (sampling, photon counting) läßt sich das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Messung gegenüber der Einzelschußmethode noch verbessern. Die Bestimmung von Lebensdauern ist dann (bei Anwendung von Faltungsmethoden zur Auswertung, s. Abschnitt 3.3.) bis zu Werten unter 1 Nanosekunde möglich.

Für ns-Absorptionsexperimente sind die oben erwähnten Lichtquellen zur Anregung nicht geeignet. Da eine Absorptions-

messung die Messung einer Differenz, nämlich zwischen ungeschwächtem und geschwächtem Meßlicht, darstellt, ist sie von vorneherein unempfindlicher als die Registrierung einer Emission. Die Erzeugung einer ausreichenden Konzentration an zu messenden Zwischenprodukten innerhalb kurzer Zeit ($\lesssim \tau$) kann daher nur mit Lichtimpulsen erfolgen, wie sie von gepulsten Lasern geliefert werden können. Die ns-Absorptionsspektroskopie wurde daher erst durch den Einsatz von Lasern in Form von Riesenimpulslasern (Rubin, Neodym) sowie Stickstofflasern bzw. N_2-lasergepumpten Farbstofflasern möglich; das erste S-S-Spektrum wurde 1967 veröffentlicht[7] (Coronen), eine Reihe von weiteren Spektren folgte in den Jahren danach.[8)-12)]

Das Meßlicht wird in diesen Experimenten meistens von einer gesonderten Lichtquelle (Meßlichtlampe) geliefert. Ihre Bauart hängt von der Art der Registrierung der Signale ab. Hier sind bisher 3 Methoden üblich:

1) das photoelektrische Verfahren: Die bei der Anregung der Probe verursachte Absorptionsänderung eines während der Beobachtungsdauer konstanten Meßlichtes wird bei einer Wellenlänge mit einem Photomultiplier registriert.

2) das photographische Verfahren: Ein kurzer Lichtblitz wird nach Durchlaufen der Probe in einem Spektrographen zerlegt und das gesamte Spektrum auf einer Photoplatte aufgenommen.

3) die Verwendung einer elektronischen Bildwandlerkamera: Dieses Verfahren stellt eine Kombination der unter 1) und 2) vorgestellten Methoden dar, man erhält gleichzeitig eine spektrale und zeitliche Auflösung in zweidimensionaler Richtung.

Die Auswahl eines dieser Verfahren richtet sich nach der speziellen Aufgabenstellung bzw. den Anforderungen des Experimentators an die Genauigkeit, mit der er bestimmte Größen erfassen will. In der vorliegenden Arbeit wurde

ausschließlich das photoelektrische Verfahren verwendet, da es am besten geeignet ist, den zeitlichen Verlauf einer Absorptionsänderung zu verfolgen und zu analysieren.

Eine Speicherung einmaliger, photoelektrisch gewonnener ns-Signale, etwa durch direkte A/D-Wandlung wie im µs-Bereich, war bis vor kurzem nicht möglich, Durch die Entwicklung neuartiger Speichertechniken* ergibt sich hier eine neue Möglichkeit der Registrierung und Weiterverarbeitung der Signale.

Im folgenden soll kurz auf die bei Absorptionsmessungen maßgeblichen Größen eingegangen werden:
Ist I_o die Meßlichtintensität vor und I(t) die zu einer Zeit t nach der Anregung gemessene Intensität (jeweils nach Durchlaufen der Küvette gemessen), so gilt für die Transmission** der Probe

$$T = \frac{I(\lambda,t)}{I_o(\lambda)} \qquad (2a)$$

und die Extinktionsänderung

$$\Delta E = - \lg T(\lambda,t) = \lg \frac{I_o(\lambda)}{I(\lambda,t)} \qquad (2b)$$

Sind ε_i die Extinktionskoeffizienten der Zwischenprodukte, ist d die Schichtdicke des Anregungsgebietes und sind Δc_i die Konzentrationsänderungen, die bei der Anregung hervorgerufen wurden, so ergibt die Kombination mit dem Lambert-Beer'schen-Gesetz

$$\frac{I(\lambda,t)}{I_o(\lambda)} = 10^{-\sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot \Delta c_i(t) \cdot d} \qquad (2c)$$

---

* z.B. Tektronix Tekscope R 7912 Transient Digitizer

** Bei dieser Definition der Transmission sind schon Reflexionsverluste an den Küvettenfenstern berücksichtigt; sie läßt außerdem Durchbleicheffekte (T > 1) zu.

$$\Delta E(\lambda,t) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot \Delta c_i(t) \cdot d \qquad (2d)$$

Im letzten Ausdruck ist sowohl die Grundzustandsentleerung ($\Delta c < 0$, ε = Extinktionskoeffizient für die Grundzustandsabsorption, $\Delta E < 0$) als auch die Entstehung neuer Absorptionen ($\Delta c > 0$, $\Delta E > 0$) enthalten.* Gleichzeitig erlaubt der Ausdruck (2d) eine Abschätzung der zur Anregung benötigten Impulsleistung: Bei einem Absorptionsweg von 0.5 cm und einem (summarischen) Extinktionskoeffizienten von 10^4 M^{-1} cm^{-1} muß die Konzentration an Zwischenprodukten $2 \cdot 10^{-5}$ M betragen, um eine Extinktion E = 0.1 (entsprechend einer Transmission von noch ~ 80%) zu erzielen. Um diese Konzentration in einem Volumen von 5 mm^3 (bei einer Absorption von 10% der Anregungsphotonen in diesem Volumen) zu erzeugen, muß der Anregungsimpuls ungefähr $6 \cdot 10^{14}$ Photonen enthalten. Dies entspricht für Photonen der Wellenlänge λ = 300 nm (Photonenenergie ~ 4 eV) einer Impulsenergie von etwa 0.4 mJ und bei 10 ns Halbwertsdauer einer Impulsleistung von ca. 40 kW! Die oben aufgestellte Behauptung über die Notwendigkeit der Verwendung von Impulslasern bei diesen Experimenten hat sich damit bestätigt.**

Neben den eben beschriebenen neuen Möglichkeiten kann die Verwendung von Lasern in der Spektroskopie auch Probleme mit sich bringen. Dies sei anhand von 2 Beispielen dargestellt, bei denen das gewöhnlich exponentielle Abklingen der Fluoreszenz bei Anregung mit intensiven Lichtimpulsen verändert werden kann:

1) Die starke Besetzung angeregter Zustände hat eine merkliche Absorption geeigneter Wellenlängen des Fluoreszenz-

---

* Erfolgen die Messungen in vorher absorptionsfreien Spektralgebieten, so soll der Einfachheit halber nur von Konzentration c bzw. Extinktion E die Rede sein.

** In Ausnahmefällen kann das S-S-Spektrum von Molekülen mit langer Lebensdauer auch mit konventioneller Blitzlichtspektroskopie annähernd bestimmt werden[13], doch befindet man sich dabei an der Grenze des mit dieser Methode Möglichen.

lichtes eben durch diese angeregten Zustände zur Folge. Dies bringt eine wellenlängen- und zeitabhängige Verformung des aus der Probe nach außen tretenden Fluoreszenzsignals mit sich, auch wenn die Desaktivierung des 1. angeregten Singlettzustandes (und damit das Abklingen der S-S-Absorption) noch exponentiell verläuft.[14,15)]

2) Mit Zunehmen der Einstrahlintensität kommt die induzierte Emission ins Spiel: Trifft ein Fluoreszenzphoton auf ein angeregtes Molekül, so kann es die Emission eines weiteren Fluoreszenzphotons erzwingen ("induzieren"). Als Folge wird eine Verkürzung des Fluoreszenzabklingens und der S-S-Absorption sowie eine Abweichung von der exponentiellen Form der Abklingfunktion beobachtet.[16,17)]

1.3. Gelöschte Systeme

Eine zusätzliche Desaktivierung des 1. angeregten Singlettzustandes wird durch Zugabe eines Stoffes, der als sog. Löscher (Quencher Q) wirksam werden kann, erreicht. In vielen Fällen kann die Löschung durch Grundzustandsmoleküle desselben Stoffes (bei hohen Konzentrationen) erfolgen und, auf Kosten der Primärfluoreszenz, zum Auftreten einer neuen, rotverschobenen und unstrukturierten Emissionsbande führen.[18)] Diese Emission schreibt man dem "Excimeren" zu, einem durch Ladungs- und Anregungsresonanz stabilisiertem Komplex im angeregten Zustand, der nach einer Lebensdauer τ' unter Aussendung der Heteroexcimerenfluoreszenz wieder in die Grundzustandsmoleküle zerfällt.

Abb. 2: Reaktionsschema für Excimerenbildung

Unter Bedingungen, unter denen die Rückreaktion zum angeregten Monomeren vernachlässigt werden kann, ergibt sich für die Lebensdauer des gelöschten Singlettzustandes

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{nr} + k_{isc} + k_Q\, c_Q} = \frac{\tau_o}{1 + k_Q c_Q \tau_o} \qquad (3)$$

τ_o = Lebensdauer des ungelöschten Singlettzustandes
k_Q = Geschwindigkeitskonstante der Löschung
c_Q = Konzentration des Löschers

Im allgemeinen führt die Betrachtung des Reaktionsschemas der Abb. 2 zu etwas komplizierteren Ausdrücken.[19]

Sog. Heteroexcimere (Exciplexe) erhält man bei der Fluoreszenzlöschung aromatischer Kohlenwasserstoffe (M) durch Elektronendonatoren (D) oder -akzeptoren (A) in unpolaren Lösungsmitteln. Dabei findet im angeregten Zustand in einem Begegnungskomplex eine Ladungsübertragung statt, wobei die jeweilige Summe aus Ionisationspotential und Elektronenaffinität entscheidet, ob das angeregte Molekül als Akzeptor oder als Donator wirkt.[20]

$$^1M^* + {}^1A \rightleftharpoons {}^1M^* \ldots A \rightleftharpoons {}^1(M^+A^-) \qquad (4a)$$

$$^1M^* + {}^1D \rightleftharpoons {}^1M^* \ldots D \rightleftharpoons {}^1(M^-D^+) \qquad (4b)$$

Auch die Heteroexcimeren besitzen ein unstrukturiertes, gegenüber der Primärfluoreszenz rotverschobenes Emissionsspektrum, dessen Maximum jedoch im Gegensatz zum Spektrum der Excimeren wegen des vorhandenen Dipolmomentes stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängt.[21] Auch die Lebendauer τ' ist nicht mehr lösungsmittelunabhängig: Führt man die Fluoreszenzlöschung mit einem System M,A oder M,D in Lösungsmitteln steigender Polarität durch, so

beobachtet man eine Abnahme sowohl der Heteroexcimeren-fluoreszenz als auch der -lebensdauer,[22,23] bis schließlich in Acetonitril (Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 37.5$) nahezu keine neue Emission mehr auftritt. Hier fand man dagegen in µs-Absorptionsexperimenten Radikalionen,[1),24] die durch Solvatation stabilisiert werden und sich in ihrem Dublettgrundzustand befinden.

$$ {}^1M^* + A \rightleftharpoons {}^1M^* \ldots A \longrightarrow {}^2M_s^{\cdot +} \ldots {}^2A_s^{\cdot -} \rightleftharpoons {}^2M_s^{\cdot +} + {}^2A_s^{\cdot -} \qquad (5a) $$

$$ {}^1M^* + D \rightleftharpoons {}^1M^* \ldots D \longrightarrow {}^2M^{\cdot -} \ldots {}^2D^{\cdot +} \rightleftharpoons {}^2M^{\cdot -} + {}^2D^{\cdot +} \qquad (5b) $$

Um den Verlauf von Heteroexcimerenfluoreszenzintensität und -lebensdauer in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels zu erklären, wurde von Weller und Mitarbeitern [22] ein Modell angegeben, in dem davon ausgegangen wird, daß die Geschwindigkeitskonstante k_f' der Heteroexcimeren-fluoreszenz lösungsmittelunabhängig ist, jedoch mit zunehmender Lösungsmittelpolarität der "direkte" Weg der Ionenbildung aus dem Begegnungskomplex (k_{si}) gegenüber der Exciplexbildung und einer Ionenbildung daraus eine immer stärkere Rolle spielt, sodaß schließlich in einem hochpolaren Lösungsmittel (nahezu) keine Komplexbildung mehr stattfindet.

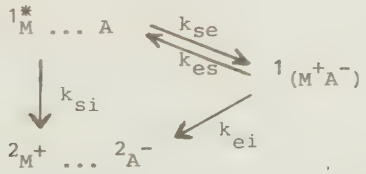


Abb. 3: Ionen- und Heteroexcimerenbildung aus dem Begegnungskomplex

An dieser Stelle sei schon auf die ungewöhnliche Stellung

der Alkohole als Lösungsmittel hingewiesen: Obwohl z.B. Methanol mit einer Dielektrizitätskonstanten von $\varepsilon = 32.5$ nahezu gleich polar ist wie Acetonitril, findet man eine deutlich stärkere Heteroexcimerenfluoreszenz.[25]

Durch die Anwendung der ns-Absorptionsspektroskopie auf die oben beschriebenen Systeme konnten neue Kenntnisse erworben werden: Die Entstehung der Radikalionen wurde in Acetonitril erstmals direkt verfolgt,[2),26] Absorptionsspektren sowohl von Excimeren als auch von Heteroexcimeren wurden bestimmt und mit den theoretisch zu erwartenden Übergängen verglichen.[27,28]

Eine Reihe von Untersuchungen beschäftigt sich mit der Frage, in welchem Maße und auf welche Weise Triplettmoleküle $^3M^*$, die in diesen Experimenten häufig als weitere Zwischenprodukte auftauchten, gebildet werden[1)-5] (der "normale" Weg über ISC vom angeregten Singlettzustand ist bei starker Löschung unterbunden). Hier kann bisher in polaren Lösungsmitteln ein Reaktionsmechanismus als gesichert betrachtet werden: Nach Bildung der Radikalionen im Begegnungskomplex und anschließender Separierung können die in das Volumen diffundierten Radikalionen mit Partnern aus anderen Ionenpaaren zu Molekülen im Triplettzustand rekombinieren (homogene Rekombination):

$$^2M^{+}\cdot + {}^2A^{-}\cdot \longrightarrow {}^3M^* + {}^1A \qquad (6a)$$

$$^2M^{-}\cdot + {}^2D^{+}\cdot \longrightarrow {}^3M^* + {}^1D \qquad (6b)$$

Diese Reaktion ist nur möglich, wenn die Energie des erreichten Triplettzustandes unter (oder nur geringfügig über) der Energie des Ionenpaares liegt. Sie verläuft rasch (diffusionsbestimmt*), wenn die Änderung der freien

---

* ohne Berücksichtigung einer Rekombinationswahrscheinlichkeit

Enthalpie

$$\Delta G = \Delta E_{o,o}(^3M^*) - E_M^{ox} + E_A^{red} \qquad (7a)$$

bzw.
$$\Delta G = \Delta E_{o,o}(^3M^*) - E_D^{ox} + E_M^{red} \qquad (7b)$$

E^{red} = Reduktionspotential
E^{ox} = Oxidationspotential

genügend groß (negativ) ist.

Liegt dagegen das Ionenpaar deutlich unter dem niedrigsten Triplettzustand des Systems, so ist nur eine Reaktion zum Grundzustand möglich.[26)]

In unpolaren Lösungsmitteln (z.B. n-Hexan, Cyclohexan) kann die Besetzung des Triplettzustandes durch ISC vom relaxierten Heteroexcimeren erfolgen.

$$^1(M^+A^-) \longrightarrow {}^3M^* \ldots {}^1A \longrightarrow {}^3M^* + {}^1A \qquad (8a)$$

$$^1(M^-D^+) \longrightarrow {}^3M^* \ldots D \longrightarrow {}^3M^* + D \qquad (8b)$$

Wie zu erwarten, erfolgt der zeitliche Aufbau der Triplettkonzentration in diesen Systemen mit derselben Lebensdauer, mit der die Heteroexcimeren verschwinden[5), 29)]

Außer diesen beiden experimentell gesicherten Mechanismen der homogenen Ionenrekombination und des ISC vom relaxierten Heteroexcimeren existieren zwei weitere Vorschläge, wie eine Besetzung des Triplettzustandes trotz starker Löschung des angeregten Singlettzustandes erfolgen kann: Von Ottolenghi und Mitarbeitern wurde auf der Grundlage eigener Experimente eine "prompte" Triplettbildung sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln postuliert. Diese soll aus dem nichtrelaxierten Ionenpaar bzw. Heteroexcimeren in Konkurrenz zur Equilibrierung erfolgen, d.h. die not-

wendige Spinumkehr müßte in Zeiten von 10^{-12} bis 10^{-11} s ablaufen. Abgesehen davon, daß experimentelle Fehler bzw. falsche Interpretationen der Ergebnisse[30] zu diesem Modell geführt haben könnten, sind anderweitige Hinweise in der Literatur auf einen solch schnellen Interkombinationsübergang noch spärlich.[31),32]

Ein anderer Mechanismus der Singlett-Triplett-Übergänge in Radikalionenpaaren liegt in der Hyperfeinwechselwirkung zwischen den (ungepaarten) Elektronenspins und den Kernspins begründet. Der Einfluß des Elektronenspins auf die Kernspins (CIDNP-Effekt) wurde 1967 zum ersten Mal beobachtet[33] und wird heute in der NMR-Spektroskopie als Nachweis für Radikalreaktionen angesehen. Umgekehrt läßt die Hyperfeinwechselwirkung auch einen Einfluß der Kernspins auf die Elektronenspins erwarten. In dieser Hinsicht wurde von Brocklehurst vorgeschlagen, daß in getrennten Ionenpaaren (d.h. Singlett-Triplett-Aufspaltung klein gegen Hyperfeinwechselwirkung) Übergänge vom Singlett- zum Triplettzustand innerhalb von etwa 1 - 10 ns erfolgen sollten.[34] Radikalpaare, die ursprünglich im Singlettzustand gebildet worden waren, können dann bei einer evtl. Wiederbegegnung rasch den Triplettzustand der primär angeregten Moleküle bevölkern (geminale Rekombination).

Neben den bisher betrachteten Löschreaktionen, die alle im Singlettzustand erfolgten, kann man auch solche im Triplettzustand untersuchen: Wählt man die Konzentration eines Elektronendonators oder -akzeptors so gering, daß der Singlettzustand des angeregten Moleküls wegen seiner relativ kurzen Lebensdauer nicht beeinflußt wird,und liegt das Ionenpaar energetisch unter dem tiefsten Triplettzustand der Komponenten, so wird das Ionenpaar im Triplettzustand gebildet.[35),36]

$$ {}^1M^* + A \longrightarrow {}^3M^* + A \longrightarrow {}^3M^* \ldots A \longrightarrow {}^3({}^2M^{\cdot +} \ldots {}^2A^{\cdot -}) \qquad (9a) $$

$$ {}^1M^* + D \longrightarrow {}^3M^* + D \longrightarrow {}^3M^* \ldots D \longrightarrow {}^3({}^2M^{\cdot -} \ldots {}^2D^{\cdot +}) \qquad (9b) $$

Um zum (nur möglichen) Grundzustand zu rekombinieren, müssen diese Ionen aus Spinerhaltungsgründen wiederum erst auseinanderdiffundieren, um Ionen aus anderen Paaren zu treffen (homogene Rekombination) oder aber durch den oben beschriebenen Mechanismus (Hyperfeinwechselwirkung) in das entsprechende Singlettionenpaar gelangen. Aus diesem kann dann der Übergang in den (Singlett)grundzustand erfolgen (geminale Rekombination).

2. Apparaturen

2.1. Absorptionsspektralphotometer, Fluoreszenzspektralphotometer

Absorptionsspektren wurden mit einem registrierenden Spektralphotometer (Cary 17) bestimmt. Für die Messung von Emissionsspektren standen ein kommerzielles Gerät (Perkin-Elmer MPF-2A mit Recorder Hitachi QPD 33) sowie eine von H. Staerk aufgebaute Apparatur[37] zur Verfügung.

2.2. ns-Emissions- und Absorptionsapparatur

Die Kurzzeitexperimente wurden an einer während der Diplomarbeit entwickelten und im ersten Zeitbereich der vorliegenden Arbeit verbesserten ns-Apparatur mit photoelektrischer Registrierung durchgeführt. Abb. 4 zeigt den schematischen Aufbau:

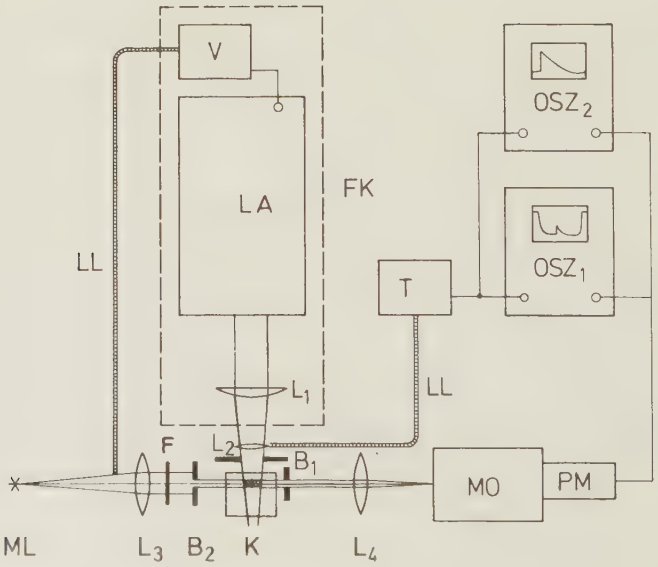


Abb. 4: Schematischer Aufbau der ns-Apparatur

B	Blende	ML	Meßlichtlampe
F	Filter	MO	Monochromator
FK	Faradayscher Käfig	OSZ	Oszillograph
K	Küvette	PM	Photomultiplier
LA	N_2-Laser	T	Triggergerät
LL	Lichtleiter	V	Verzögerungseinheit
L	Linse		

Die Anregung der Probe, die sich in einer 1 x 1 cm Standardküvette (Hellma) befindet, erfolgt durch den Stickstofflaser LA (AVCO-Everett C 950), der einen Impuls von ca. 8 ns Halbwertsdauer und 1 mJ Energie bei einer Wellenlänge von λ = 337.1 nm liefert.* (Abb. 5a)

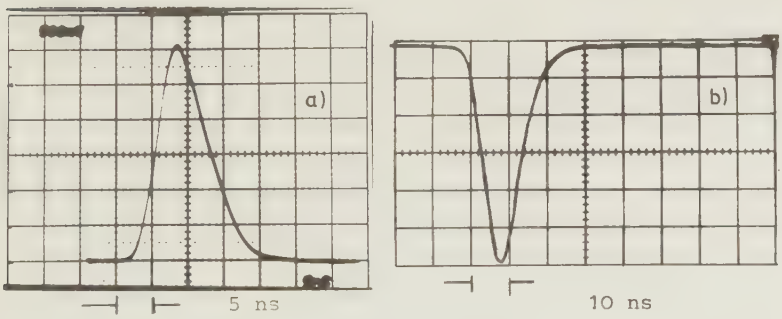


Abb. 5: Laserimpuls*

Der Laser ist zur Abschirmung von hochfrequenten Störungen, die während der Entladung der Kondensatoren zum Pumpen des

---

* Die Halbwertsdauer von 8 ns wird nur bei Verwendung breitbandiger Komponenten, nämlich schneller Photodiode (Valvo XA 1002) und 500 MHz-Oszillograph (Tektronix 7904), gemessen. Mit dem sonst eingesetzten Photomultiplier und dem 150 MHz-Oszillographen erhält man dagegen einen Wert von 10 ns (Abb.5b).

Lasers entstehen, in einen Faradaykäfig aus dichtem Maschendraht gestellt. Der Laserstrahl besteht aus 2 parallelen, flachen Lichtbündeln von je etwa 50 mm Breite und 1 mm Höhe in einem Abstand von ca. 1mm. Wegen ihres unterschiedlichen Energieanteils wurden sie mit Hilfe eines Quarzkeils im Meßbereich zusammengelegt, in horizontaler Richtung erfolgt eine Bündelung durch 2 Quarzzylinderlinsen (L_1, L_2). Mit einer 3 mm breiten Blende (B_1) direkt vor der Küvette wird ein homogener Teil des Anregungslichtes (ca. 70% der Gesamtenergie) herausgeschnitten.

Das Meßlicht durchläuft die Probe senkrecht zur Anregung. Es tritt als feines, durch eine Blende (B_2) vor der Küvette auf 0.5 x 0.8 mm begrenztes Bündel durch die Probe und wird nach Durchgang durch eine weitere, mit B_2 identische Blende hinter der Küvette von der Linse L_4 auf den Eintrittsspalt des Monochromators (Jarrel-Ash 250 mm, Ebert) fokussiert. Der Abstand des Meßlichtbündels von der Küvetteninnenwand beträgt normalerweise 0.5 mm, er kann aber durch Verschiebung der Blenden verändert werden. Anregungs- und Meßlicht sind in der Höhe sorgfältig aufeinander abgestimmt um zu vermeiden, daß das Meßlicht nichtangeregte Gebiete der Probe durchläuft. Einem prinzipiellen Problem der Kurzzeitabsorptionsspektroskopie, nämlich der Verfälschung der Absorptionssignale im ersten Zeitbereich durch die (hier störende) Fluoreszenz, wird dadurch begegnet, daß die normalerweise kontinuierlich betriebene Meßlichtlampe für die Messung gepulst wird. Auf diese Weise kann der Anteil der Fluoreszenz im selben Maß herabgesetzt werden, wie es gelingt, die Lichtleistung der Meßlichtlampe zu erhöhen. Nach längerer Entwicklung standen schließlich 2 Netzgeräte für Xenonhochdrucklampen zur Verfügung (Schaltpläne s. Anhang): Ein Netzgerät für Lampen vom Typ XBO 250 (Osram), die für ca. 3 ms gepulst und damit für die Beobachtung längerlebiger Produkte eingesetzt wurden,zum anderen ein Netzgerät für 150 W-Xenonlampen (XBO 150 (Osram) oder 150 x 8R (Varian)) mit kürzerer Puls-

dauer (ca. 200 µs), aber höherer Pulsleistung. Mit der XBO-Lampe wurde ein Verhältnis von gepulster zu normaler Lichtleistung von 600 erzielt*, bei entsprechender Verminderung der Verstärkung des Photomultipliers läßt sich dann gleichzeitig das Signal/Rauschverhältnis um einen Faktor $\sqrt{600} \approx 25$ gegenüber der Verwendung einer normal betriebenen Lampe verbessern.

Unter diesen Bedingungen starker Lichtintensität muß dem Photomultiplier und seiner Verdrahtung ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Hier kommen nur Typen in Frage, bei denen das Katodenmaterial auf massivem Blech aufgedampft ist. Die Herabsetzung der Verstärkung (s.o.) geschieht nicht durch einfache Verkleinerung der einzelnen Teilerspannungen, sondern durch elektronische "Verkürzung" des Multipliers [37), 38)] auf 5, 6 oder 7 von ursprünglich 9 Dynodenstufen.

Um auch Frequenzen von 100 MHz und höher ohne allzu große Dämpfung übertragen zu können, muß der Photomultiplier mit einem kleinen Arbeitswiderstand betrieben werden; dieser muß außerdem dem Wellenwiderstand üblicher Koaxialkabel angepaßt sein. So wurde ein Arbeitswiderstand von 50 Ω gewählt, zusätzlich wurde das Ende des Signalkabels (am Oszillographeneingang) zur Vermeidung von Reflexionen ebenfalls mit 50 Ω abgeschlossen. Die sich ergebenden Signalströme von einigen mA sind, verglichen mit dem "Normalbetrieb" eines Photomultipliers, enorm hoch, wenn auch jeweils nur für die Dauer des Meßlichtimpulses. Die Teilerspannungen, die während der Messung möglichst weniger als 1% absinken sollten, müssen daher gut stabilisiert werden.

---

* Hier scheint eine Grenze bezüglich der Belastbarkeit der Lampen zu liegen, bei weiterer Steigerung der Leistung explodierten verschiedentlich Lampen. Andererseits führt ein stärkeres Pulsen kaum noch zu gesteigerter Leuchtdichte, da sich der Lichtbogen mehr und mehr "aufbläht".

Dies kann z.B. durch getrennte Speisung jeder einzelnen Dynodenstufe[12] oder durch eine Spannungsteilerkette aus Widerständen und Zenerdioden [38] geschehen. Die Schaltung einer "aktiven" Verdrahtung, die sich in Verbindung mit dem Photomultiplier Typ 4832 (RCA) hervorragend bewährte, ist im Anhang angegeben. Der Photomultiplier 4832 besitzt wegen seines Katodenmaterials GaAs eine spektrale Empfindlichkeitskurve, die zwischen 350 nm und 800 nm nahezu horizontal verläuft; der Abfall zum kurzwelligen UV-Bereich hin erfolgt relativ langsam, so daß man diesen Typ auch hier einsetzen kann.

Der Photomultiplier setzt die Lichtsignale in proportionale Spannungen V um, die zu den beiden Oszillographen gelangen. Von dem Schirm des Speicheroszillographen OSZ 1 (Tektronix 549), auf dem das Signal in voller Höhe gespeichert wird, kann man die Spannung V_o ablesen, die direkt vor dem Laserschuß herrschte. Das von dem Breitbandoszillographen OSZ 2 (Tektronix 454, 150 MHz) mit beliebiger Zeitablenkung und Vertikalempfindlichkeit dargestellte Signal wird dagegen bei einmaligem Durchlauf mit einer Kamera (Steinheil Oscillophot M 5, 1:1,2) auf Polaroid-Film 410 photographiert.

In Abb. 6 ist schematisch die Darstellung eines Signals auf beiden Oszillographen wiedergegeben (aufgrund der Arbeitsweise eines Photomultipliers entspricht einer Zunahme der Lichtintensität einer negativen Änderung des elektrischen Signals, im Fall einer Absorption ist die Änderung positiv).

Beide Oszillographen werden extern durch den Impuls einer Photodiode, auf die ein geringer Teil des Laserlichtes fällt, getriggert. Der Laser selbst wird angesteuert, indem ein Teil des Meßlichtes über einen Lichtleiter in das Innere des Faradaykäfigs geführt wird. Dort fällt es auf eine Photodiode und erzeugt beim Pulsen der Meßlichtlampe ein Signal, das den Laser nach einer definierten

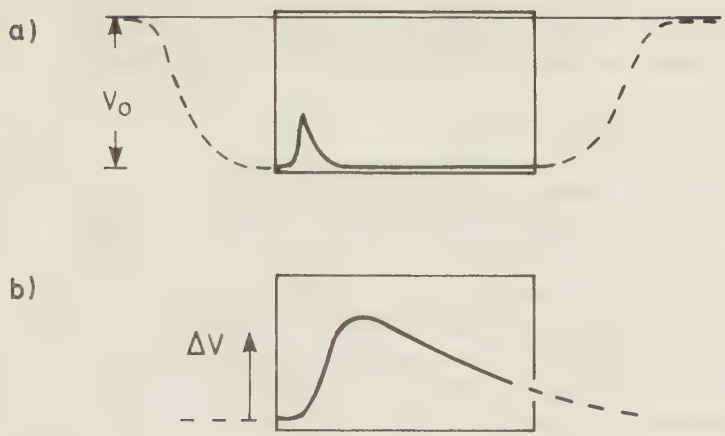


Abb. 6: Darstellung eines Meßlichtimpulses mit Absorptionssignal (schematisch)
a) Speicheroszillograph
b) Breitbandoszillograph

Verzögerungszeit auf dem Dach des Meßlichtimpulses zündet. Zur Aufnahme von Emissionssignalen (bei abgeschalteter Meßlichtlampe) kann der Laser mit dem Impuls einer Taschenlampenbirne ebenfalls über einen Lichtleiter von außen her angesteuert werden. In beiden Fällen dient die Verwendung von Lichtleitern der elektrischen Trennung des Lasers im Inneren des Faradaykäfigs von der übrigen Apparatur (Antennenwirkung metallischer Leitungen!).

Bei zeitlich stark gedehnten Signalen, beispielsweise Aufnahmen mit 20 ns/div, ist der Einsatzpunkt des Lasers und

damit der Beginn einer Absorption nicht mehr als scharfer Knick erkennbar. Ist man nun an der Höhe der Absorption zu einem bestimmten Zeitpunkt, z.B. 5 ns nach dem Maximum des Laserimpulses, interessiert, und will man diese Auswertung für eine ganze Reihe von Signalen bei verschiedener Meßwellenlänge durchführen, so ist ein Bezugspunkt nötig, der, in festem zeitlichen Abstand vom Signal, jeweils mitregistriert wird.

Mit einer Anordnung ähnlich der von A. Müller[39], dort allerdings zur Registrierung der jeweiligen Laserenergie gedacht, ist dies möglich: Ein kleiner Teil des Laserlichtes fällt auf eine schnelle Photodiode (Valvo XA 1002 oder HP 5082-4220), das Signal gelangt über ein kurzes Kabel auf Kanal 2 des Oszillographen OSZ 2. Das eigentliche, vom Photomultiplier gelieferte Signal wird durch eine Verzögerungsleitung (RG 2/4/U (Amphenol), Länge ca. 12 m) auf den parallel geschalteten Kanal 1 geführt, so daß sich insgesamt ein Signal der Art, wie es in Abb. 7 dargestellt ist, ergibt (s. auch Abb. 8).

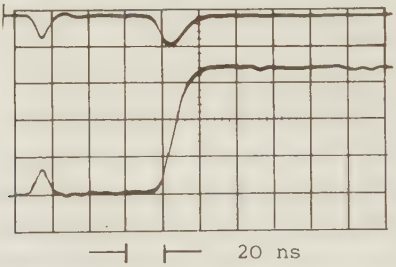


Abb. 7: Absorptionssignal mit "Zeitmarkenimpuls"

Der Abstand zwischen dem Maximum des Zeitmarkenimpulses und dem Maximum des Laserimpulses beträgt für die etwas unterschiedlichen Kabellängen der Photodioden 68 bzw. 65 ns (Abb. 8).

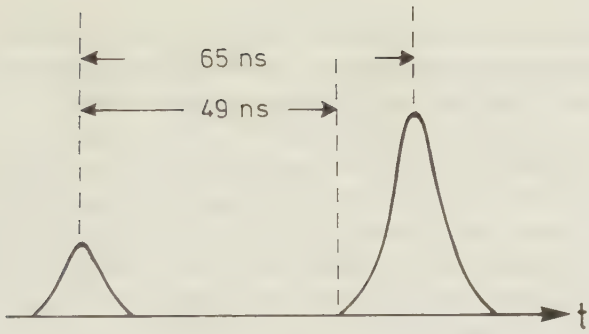


Abb. 8: Zeitmarkenimpuls - Laserimpuls

Die Unsicherheit einer auf den Zeitmarkenimpuls bezogenen Zeitangabe ist nur durch die Ablesegenauigkeit der mit einem Episkop vergrößerten Signale gegeben und beträgt etwa ± 0.25 ns. Allerdings kommen bei zeitlich länger auseinanderliegenden Signalen, etwa bei der Aufnahme eines Spektrums in ~ 3 Stunden, die Langzeitabweichungen des Oszillographen mit ins Spiel, die die oben angegebenen Abstände zwischen Zeitmarke und Absorptionssignal um ± 0.5 ns verändern können. Trotz dieser noch nicht ganz befriedigenden Tatsache muß jedoch betont werden, daß ohne die Möglichkeit des Bezuges auf einen Referenzzeitpunkt die Aufnahme der zahlreichen Kurzzeitabsorptionsspektren mit der nötigen Genauigkeit (s. experimenteller Teil) gar nicht möglich gewesen wäre.

Für temperaturabhängige Messungen wurde die Probe zunächst in einem separaten Äthanolbad temperiert und dann zur Aufnahme eines (Emissions- oder Absorptions-) Signals rasch in den Küvettenhalter gestellt. Mit dieser einfachen Methode konnte eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse ohne Verwendung eines Kryostaten erreicht werden.

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch einmal auf die Eigen-

schaften des in der eben vorgestellten Apparatur benutzten Stickstofflasers eingegangen. Außerdem soll kurz die Wahl einer senkrechten Meßanordnung begründet werden.

Die Vorteile des N_2-Lasers gegenüber den in ns-Apparaturen meistens üblichen Rubin- oder Neodym-Riesenimpulslasern sind die hohe Zuverlässigkeit (etwa alle 1 bis 2 Millionen (!) Schuß muß das Thyratron, das zum Schalten der Hochspannung dient, ausgewechselt werden), der Wegfall von Frequenzvervielfachungskomponenten, die wegen ihrer nichtlinearen Umsetzung Intensitätsschwankungen noch verstärken, sowie eine beliebig hohe Folgefrequenz (bis 100 Hz, allerdings wurde diese Möglichkeit praktisch nie ausgenutzt). Die Schwankungen der Impulsenergie liegen bei kurz aufeinanderfolgenden Impulsen unterhalb $\pm$ 3%. Auch die Langzeitstabilität ist mit einem Abfall der Impulsenergie von ca. 20% innerhalb von 5 Stunden immer noch günstig, er kann i.a. durch entsprechende Erhöhung der Hochspannung kompensiert werden. Als Nachteil könnte die fehlende Kohärenz des Laserlichtes (Superstrahlung), sowie die relativ große Divergenz der Lichtbündel angesehen werden. Beide Eigenschaften spielen jedoch bei Messungen der Art, wie sie hier durchgeführt wurden, keine Rolle. Auch die geringe Ausgangsenergie von nur 1 mJ (gegenüber typ. 20 - 50 mJ bei λ = 347 nm eines frequenzverdoppelten Rubinlasers) ist in den weitaus meisten Fällen völlig ausreichend. Vielmehr hat sich gezeigt, daß die Güte der Signale durch die übrigen Komponenten (Meßlichtlampe, Photomultiplier) bestimmt wird.

Die senkrechte Meßanordnung wurde aus mehreren Gründen gewählt: Im Gegensatz zur kollinearen Anordnung, bei der Anregungs- und Meßlicht die Probe in gleicher Richtung (oder genau entgegengesetzt) durchlaufen, kann bei bekanntem Extinktionskoeffizienten die Konzentration eines Zwischenproduktes im Meßbereich ermittelt werden. Das Konzentrationsgefälle in Richtung der Anregung ist unter

den gewählten Versuchsbedingungen für Meßlichtbreite und optischer Dichte der Probe bei der Laserwellenlänge von $O.D.^{337.1} \approx 1.4\ cm^{-1}$ mit $\frac{\Delta c}{c} \approx \pm 6\%$ relativ klein. Unnötig hohe Konzentrationen an Zwischenprodukten durch starke Fokussierung des Laserlichts[12] werden vermieden, die Messung kann in beliebiger Entfernung von der der Anregung zugewandten Küvettenwand erfolgen. Als weiterer wichtiger Vorteil ist die Möglichkeit der Auswertung von Reaktionen zu nennen, die nicht nach 1. Ordnung verlaufen. Ausführliche Diskussionen dieser Probleme finden sich bei Boag[40] sowie Bebelaar[41].

3. Experimente

3.1. Substanzen, Lösungsmittel, Probenherstellung

In Tabelle 1 sind die verwendeten Substanzen mit den jeweils gewählten Abkürzungen und den Strukturformeln aufgeführt. Die Singlett- und Triplettenergien sowie die Oxidations- und Reduktionspotentiale (polarographisch in Acetonitril oder anderen polaren Lösungsmitteln gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen) sind der Literatur entnommen.[25), 42)-50)]

Pyren (Py; purissimum, von Fluka) wurde bei einem Druck von ca. 10^{-6} Torr entgast und unter Stickstoffatmosphäre in 78 Durchläufen zonengeschmolzen. Zur Befreiung von Glassplittern wurde die Substanz in sehr reinem Äthanol umkristallisiert.

N,N-Diäthylanilin (DEA; purissimum, von Fluka), N,N-Dimethylanilin (DMA; purissimum, von Fluka) und Triäthylamin (TEA; z. Synthese, von Merck) wurden durch Destillation gereinigt.

Azabicyclooctan (ABCO) und 3,5-Dimethoxy-N,N-dimethylanilin wurden im Institut hergestellt.*)

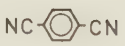
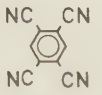
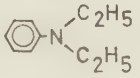
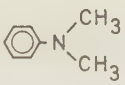
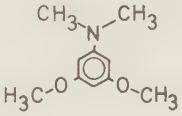
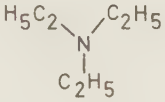
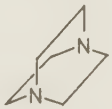
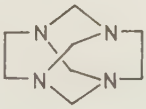
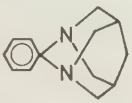
1,3,6,8-Tetraazatricyclo[4.4.1.1]dodecan (TATCD) und 2,2-Cyclopentamethylen-1,3-diazatricyclo[3.3.1.1]decan wurden freundlicherweise von Prof. Nelsen, Universität Wisconsin, zur Verfügung gestellt. Beide Substanzen sowie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO; purum, von Fluka) wurden vor Benutzung sublimiert.

1,4-Dicyanobenzol (DCNB; von Schuchardt) und 1,2,4,5-Tetracyanobenzol (TCNB; von Frinton laboratories) wurden nicht weiter gereinigt.

---

*) Herrn Dr. W. Kühnle und seinen Mitarbeitern danke ich für die Herstellung dieser Verbindungen.

Tabelle 1

Pyren (Py)		$\Delta E_{O,O}(S_1)$=3.34eV $\Delta E_{O,O}(T_1)$=2.09eV	E^{ox} = 1.20V E^{red}=-2.10V
1,4-Dicyano-benzol (DCNB)		$\Delta E_{O,O}(T_1)$=3.17eV	E^{red}=-1.60V
1,2,4,5-Tetra-cyanobenzol (TCNB)			E^{red}=-0.69V
N,N-Diäthylanilin (DEA)		$\Delta E_{O,O}(T_1)$=3.33eV	E^{ox} = 0.76V
N,N-Dimethylanilin (DMA)			E^{ox} = 0.78V
3,5-Dimethoxy-N,N-dimethylanilin (3,5 DMDMA)			E^{ox} = 0.76V
Triäthylamin (TEA)			E^{ox} = 0.98V
1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octan (DABCO)			E^{ox} = 0.57V
Azabicyclooctan (ABCO)			E^{ox} = 1.02V
1,3,6,8-Tetraazatri-cyclo [4.4.1.1] dode-can (TATCD)			E^{ox} = 0.56V
2,2-Cyclopentamethy-len-1,3-diazatri-cyclo[3.3.1.1]decan (DATCD)			E^{ox} = 0.70V

Acetonitril (ACN; Uvasol, von Merck wurde destilliert und rektifiziert.

n-Hexan (purum, von Fluka) wurde in einer Mischsäule chromatographisch gereinigt und anschließend rektifiziert.

Methanol, Cyclohexan (CH) und Benzol (Uvasol, für die Fluoreszenzspektroskopie, von Merck) wurden nicht weiter gereinigt. Ebenso N,N-Dimethylformamid (DMF; p.A., von Baker) und N-Methylformamid (MFA; purum, von Fluka).

Infolge der oft langen Lebensdauern von Triplettmolekülen und Ionen ist eine Löschung dieser Spezies durch Fremdmoleküle noch wirksamer als die Löschung von Singlettmolekülen. Insbesondere hatte sich herausgestellt, daß eine weitestgehende Entfernung des Sauerstoffes aus der Lösung notwendig war, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die Methode der Sauerstoffbefreiung durch Perlen mit Stickstoff hatte sich in allen Fällen als nicht ausreichend erwiesen, so daß jeweils eine Vakuumentgasung vorgenommen wurde. Diese erfolgten durch 4-6 Zyklen (Einfrieren-Pumpen-Auftauen-Schütteln) in einem an die Küvette angeschmolzenen Kolben bis zu einem Enddruck von ca. 2×10^{-6} Torr bei eingefrorener Lösung.

3.2. Linearitätstests

Wie schon bei der Beschreibung der Apparatur erwähnt, muß dem Verhalten von Photomultiplier und seiner Verdrahtung bei diesen Experimenten mit starken Lichtsignalen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, insbesondere ist das bekannte Sättigungsverhalten zu beachten. Dieses rührt (im Falle massiver Metallkatoden) nicht so sehr von der Ermüdung der Photokatode her als vielmehr von der Verringerung des Versorgungsstroms durch den entgegengesetzt gerichteten Signalstrom. Kann die daraus resultierende Verringerung der Spannungen zwischen den Dynoden trotz eventueller Gegenmaßnahmen (Spannungsstabilisatoren, Kondensatoren) nicht mehr verhindert werden, so kommt es zu einer Abnahme der Verstärkung des Photomultipliers; zwischen auffallender Lichtintensität I und am Arbeitswiderstand abfallender Spannung V besteht dann kein linearer Zusammenhang mehr.

Signale, die in den nichtlinearen Bereich hineinreichen, werden in charakteristischer Weise verformt. Ziel der durchgeführten Linearitätstests war es daher, herauszufinden, bis zu welchen Lichtintensitäten (Spannungen) die verwendete Kombination Photomultiplier/Verdrahtung eingesetzt werden konnte, ohne Abweichungen vom linearen Verhalten befürchten zu müssen.

Fluoreszenzsignale

Klingt die Fluoreszenz einer kurzzeitig (etwa mit dem Laser) angeregten Probe exponentiell ab, so gilt dies auch für das vom Photomultiplier gelieferte Signal, wenn es innerhalb des linearen Bereiches liegt. Es erleidet eine Verformung insbesondere im Anfangsbereich (wo das Signal am größten ist), wenn es über den linearen Bereich hinausgeht. Dieser Effekt läßt sich leicht demonstrieren, wenn man bei konstant gehaltener Anregung eine Blende zwischen

Probe und Photomultiplier stufenweise öffnet und damit die Intensität des auf die Photomultiplierkatode fallenden Fluoreszenzlichtes ständig vergrößert. Sobald der lineare Bereich überschritten wird, wächst das Signal nicht mehr im erforderlichen Umfang; es klingt daher im Anfangsbereich langsamer ab. Messungen dieser Art mit dem in den Experimenten eingesetzten Multiplier ergaben, daß innerhalb eines Bereiches bis zu ~ 150 mV Signalspannung keine Abweichungen vom linearen Verhalten zu erkennen waren.

Absorptionssignale

Liegt die vom Meßlichtimpuls erzeugte Spannung im nichtlinearen Bereich des Photomultipliers, so wirkt sich dies im Gegensatz zu Fluoreszenzsignalen auf das gesamte Absorptionssignal aus. In Abb. 9 ist die Veränderung zweier als trapezförmig angenommener Absorptionssignale dargestellt; mit Hilfe einer hypothetischen Kennlinie des Multipliers, bei der das Verhältnis $\frac{V_{real}}{V_{ideal}}$ von wirklich

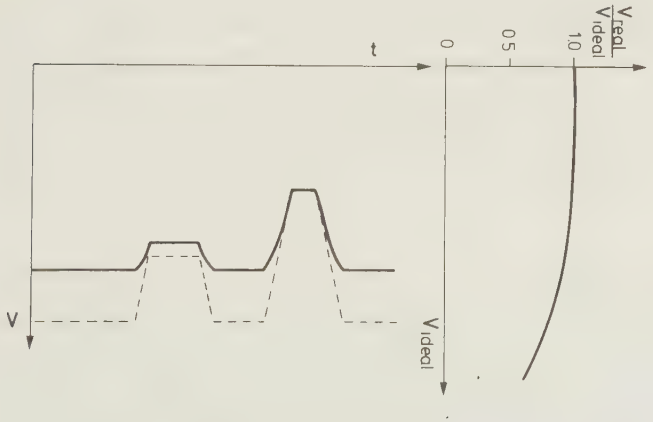


Abb. 9: Einfluß einer Detektorkennlinie auf Absorptionssignale
gestrichelt: "ideales" Signal
durchgezogen: gemessenes Signal

gelieferter Spannung V_{real} und unter idealen Bedingungen erzielter Spannung V_{ideal} gegen V_{ideal} aufgetragen ist, läßt sich das vom Multiplier erzeugte Signal konstruieren.

Bei der angenommenen (fallenden) Kennlinie wird der wahre Meßlichtimpuls verkleinert wiedergegeben, ebenso wie die auf dieses verkleinerte Meßlichtsignal bezogenen Absorptionssignale. Dabei wirkt sich die Verfälschung für kleine Absorptionen stärker aus als für große (im Beispiel: Extinktion $E_{ideal} = 0.30 \rightarrow E_{real} = 0.21$, $E_{ideal} = 0.125 \rightarrow E_{real} = 0.06$). Die Abklingzeit einer (exponentiell) abfallenden Absorption wird unter diesen Umständen verkürzt.

Fällt dagegen die dem Meßlicht entsprechende Spannung in den linearen Bereich des Photomultipliers, so ist die gemessene Extinktion eines Absorptionssignals unabhängig von der Meßlichtspannung V_o. Eine Messung $E = E(V_o)$ mit steigendem V_o sollte daher anzeigen, wann eine Sättigung eintritt. Das Ergebnis eines solchen Tests ist in Abb. 10 dargestellt.

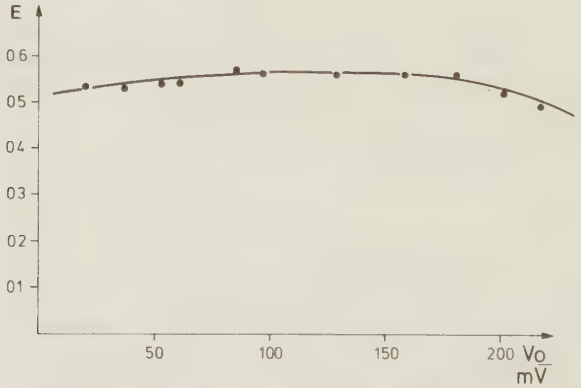


Abb. 10: Abhängigkeit der gemessenen Extinktion E von der Meßlichtspannung V_o, Photomultiplier RCA 4832 mit "aktivem" Sockel (Schaltplan im Anhang)

Im Gegensatz zur Annahme einer monoton fallenden Kennlinie

(Abb. 9) muß die tatsächliche Kennlinie der verwendeten Kombination Photomultiplier-Verdrahtung (Sockel) ein Maximum besitzen. Aus diesem Grunde steigen die Werte für E mit wachsendem V_o leicht an, um dann im Bereich $60_{mV} \lesssim V_o \lesssim 180$ mV konstant zu bleiben; erst oberhalb $V_o \gtrsim 180$ mV tritt die vorausgesagte Sättigung ein. Die im Lauf der Arbeit gemessenen Absorptionssignale wurden stets im linearen Bereich aufgenommen.

Absorptionssignale mit Emission

Besonders kritisch ist der Fall, wenn der Anfangsbereich eines Absorptionssignals durch eine starke Emission verzerrt wird. Um eine Korrektur mit einem separat aufgenommenen Emissionssignal durchführen zu können, muß gewährleistet sein, daß die dem Absorptionssignal aufgeprägte Emission in Höhe und Abklingverhalten mit der separat aufgenommenen Emission übereinstimmt. Ist z.B. das auf dem Meßlichtimpuls sitzende Emissionssignal verkleinert (Sättigung), so ergibt sich nach der Korrektur bezüglich der störenden Emission eine Absorptionsstufe, die in dieser Höhe tatsächlich gar nicht vorhanden ist. Der hier zulässige Bereich wurde ermittelt, indem ein mit konstanter Anregungsenergie erzeugtes Fluoreszenzsignal ($V_{fl\ max} \approx 50$ mV) auf das Signal V_o' eines Meßlichtimpulses gesetzt wurde, der das angeregte Gebiet der Probe nicht durchlief und somit keine Absorptionsinformation enthielt.

Ähnlich wie im Falle der Auftragung von E gegen V_o (Abb. 10) ergaben sich auch hier zunächst leicht steigende Werte von V_{fl} bei wachsendem V_o'; im Bereich $50\ mV \lesssim V_o' \lesssim 100$ mV waren sie konstant, um ab $V_o' \gtrsim 100$ mV wieder kleiner zu werden. Bei entsprechend schwächeren Fluoreszenzsignalen, wie sie in den Experimenten üblicherweise vorkamen, sind demnach auch Meßlichtspannungen V_o über 100 mV möglich; nur sollte die Summe aus V_o und V_{fl} etwa 150 mV nicht übersteigen.

3.3. Auswertung der Signale

Die auf Polaroid-Photos vorliegenden Signale wurden an einem für diesen Zweck gebautem Episkop vergrößert und auf Millimeterpapier umgezeichnet. Die Weiterverarbeitung richtete sich dann danach, ob eine direkte Auswertung möglich erschien oder nicht.

Emissionssignale

Folgt die Abklingfunktion einem Exponentialgesetz und ist die Abklingdauer τ lang oder zumindest nicht kürzer als die Halbwertsdauer des Anregungsimpulses, so kann die Auswertung der Fluoreszenzabklingkurve in der Weise erfolgen, indem man die Funktionswerte logarithmisch gegen die Zeit aufträgt und aus der Steigung der resultierenden Geraden die Abklingzeit entnimmt (s. Abb. 14). Bei kurzen Abklingdauern ist diese Methode nicht mehr anwendbar, da die Abklingfunktion dann auch durch die Zeitfunktion des Anregungsimpulses beeinflußt wird. Ein geeignetes Verfahren zur Auswertung solcher Signale besteht darin, Faltungsintegrale der Art

$$r(t) = \int_0^t a(t - t')\, e(t')\, dt' \qquad (10)$$

(numerisch) zu lösen.[29)51)]

Die Funktion $e(t)$ bezeichnet dabei die Fluoreszenzabklingfunktion $e^{-t/\tau}$, $a(t)$ ist die Zeitfunktion des durch die Meßapparatur verformten Anregungsimpulses.*

---

* Wie man zeigen kann, darf nicht der "wahre" Anregungsimpuls für die Durchführung der Faltung genommen werden, da auch die am Ort der Küvette entstandenen "wahren" Fluoreszenzsignale eine Verformung gleicher Art durch das Meßsystem erleiden.

Mit der Abklingdauer τ als Parameter wird dann ein Katalog berechneter, auf gleiche Höhe normierter Fluoreszenzzeitfunktionen erstellt und mit dem gemessenen Signal verglichen. Zur Prüfung dieses Verfahrens wurde die Abklingdauer der Fluoreszenz von Anthracen (10^{-5} M) in Äthanol bestimmt. Abb. 11 zeigt den Katalog von berechneten Kurven zusammen mit dem Anregungsimpuls und dem gemessenen Signal. Die auf diese Weise bestimmte Abklingdauer von $\tau = (5 \pm 0.5)$ ns stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Birks[61] angegebenen Wert von $\tau = 5.3$ ns überein.

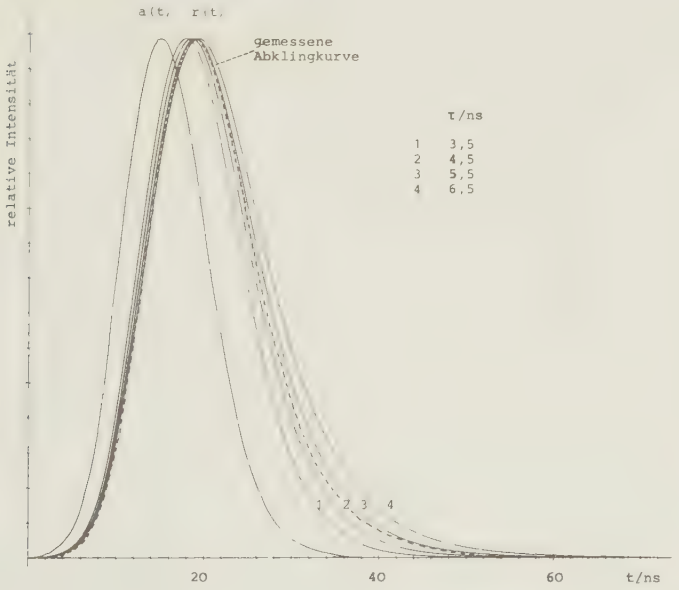


Abb. 11: Katalog berechneter Fluoreszenzzeitfunktionen r(t) zur Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeit von Anthracen in Äthanol, normierte Darstellung
a(t): gemessenes Anregungssignal
τ : Abklingdauer (Parameter)
Ergebnis: $\tau_{Anthr.} = (5 \pm 0.5)$ ns

Mit Hilfe dieser Methode wurden die Singlettlebensdauern gelöschter Proben (s. Abschnitt 3.5 ff.) bis herab zu Werten von $\tau \approx 2$ ns bestimmt. Entstehen bei der Löschung angeregter Singlettmoleküle fluoreszenzfähige Produkte, deren Konzentration ihrerseits mit einer kurzen Lebensdauer τ' exponentiell abklingt, so ist die resultierende Funktion das Ergebnis einer zweimaligen Faltung, nämlich der Faltung der Funktion $e^{-t/\tau}$ mit dem Anregungsimpuls und der anschließenden Faltung der Funktion $e^{-t/\tau'}$ mit dem Ergebnis der ersten Operation. Wiederum durch visuellen Vergleich kann man die richtige Abklingdauer τ' ermitteln; auf diese Weise wurden die Exciplexlebensdauern in Acetonitril (Py-3,5DMDMA) und Methanol bestimmt.

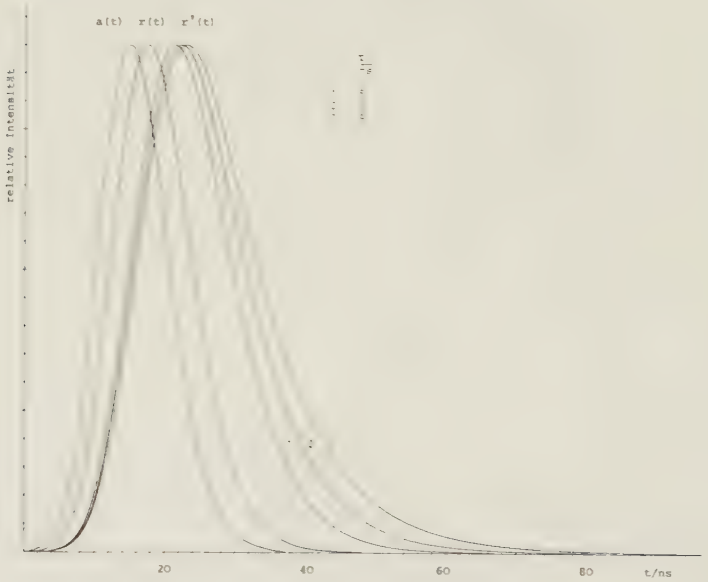


Abb. 12: Durch zweimalige Faltung berechneter Katalog von Fluoreszenzzeitfunktionen r'(t), normierte Darstellung
a(t): gemessene Anregungsfunktion
r(t): berechnete Funktion (1. Faltung), τ = 3 ns
τ': Abklingdauer (Parameter)

Ist man an der Abnahme der Fluoreszenzintensität bei impulsförmiger Anregung im Falle einer Lebensdauerverkürzung durch Löschung interessiert, so führt man die entsprechenden Faltungsrechnungen ohne Normierung durch. Im Gegensatz zu stationären Experimenten, bei denen stets $\frac{I}{I_o} = \frac{\tau}{\tau_o}$ gilt (I_o, τ_o ist die Intensität bzw. Lebensdauer der ungelöschten Probe), nehmen bei impulsförmiger Anregung die Maxima der Fluoreszenzsignale stets langsamer ab als die zugehörigen Lebensdauern (Abb. 13).

Abb. 13: Berechnete Fluoreszenzfunktionen r(t), nichtnormierte Darstellung
a(t): gemessene Anregungsfunktion
τ : Abklingdauer (Parameter)

Absorptionssignale

Die für die Auswertung von Emissionssignalen beschriebenen

Verfahren lassen sich z.T. auch auf Absorptionssignale anwenden. Dazu werden diese zunächst bezüglich eventuell vorhandener störender Fluoreszenz korrigiert und anschließend auf Extinktionswerte umgerechnet ($E = -\lg(1-\frac{\Delta V}{V_o})$, s. Abschnitt 2.2). Ist eine Absorption aufgrund ihrer spektralen Lage als S-S-Absorption identifiziert, so kann ihre Auswertung nach Trennung von Absorptionen anderer Zwischenprodukte wieder entweder direkt durch logarithmische Auftragung oder aber durch Vergleich mit gerechneten Kurven (Faltungsintegrale) erfolgen; insbesondere zeigt die Betrachtung nichtnormierter Kurven wiederum, daß selbst bei relativ starker Löschung des angeregten Singlettzustandes noch eine S-S-Absorption zu erwarten ist. Die Zeitfunktion von Folgeprodukten der angeregten Singlettmoleküle läßt sich bei Annahme eines Reaktionsschemas durch Lösen der zugehörigen Differentialgleichung berechnen, durch Vergleich mit den experimentellen Signalen kann die Richtigkeit der gemachten Annahmen überprüft werden.

Oft lagen Absorptionssignale vor, deren Abklingen sehr langsam erfolgte im Vergleich zur Halbwertsdauer des Laserimpulses. Häufig handelte es sich dabei um die Absorption von Zwischenprodukten, von denen man vermuten konnte, daß sie in einer bimolekularen Reaktion verschwinden; eine Auswertung nach 2. Ordnung zeigte dann, ob diese Vermutung gerechtfertigt war. Ergab die Auswertung, bei der in bekannter Weise die reziproken Extinktionswerte gegen die Zeit aufgetragen werden, eine Gerade, so konnte man aus ihrer Steigung zusammen mit dem Extinktionskoeffizienten des Produktes bei der betreffenden Wellenlänge sowie der Schichtdicke des angeregten Gebietes die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante ermitteln. Andernfalls wurde geprüft, ob eine logarithmische Auswertung eine Gerade ergab und somit eine Reaktion 1. Ordnung vorlag.

3.4. Messungen an ungelöschten Systemen

Pyren wurde im Hinblick auf spätere Experimente in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, nämlich in n-Hexan, Cyclohexan, Benzol, Acetonitril und Methanol. Zum einen sollten die T-T-Extinktionskoeffizienten der jeweils stärksten Absorptionsbande im sichtbaren Bereich in den Lösungsmitteln Acetonitril und Methanol bestimmt werden, wobei die von Bensasson und Land[52)] angegebene Methode angewendet wurde. Zum anderen sollte das Abklingen der Triplettkonzentration durch T-T-Annihilation verfolgt werden, um es später mit dem Abklingen in gelöschten Proben (bei möglicherweise zusätzlicher Löschung durch andere Zwischenprodukte) vergleichen zu können. Die Lebensdauer des niedrigsten angeregten Singlettzustandes sollte sowohl aus Fluoreszenzabklingmessungen als auch dem Abklingen der S-S-Absorption bestimmt werden, und schließlich sollte versucht werden, die Konzentrationen angeregter Singlettmoleküle, die bei den Absorptionsmessungen erreicht wurden, zu bestimmen.

Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren der Proben entsprachen im wesentlichen den aus der Literatur bekannten Spektren,[6c)] es wurden jedoch leichte Veränderungen bei Wechsel des Lösungsmittels festgestellt. Um bei den Laserabsorptionsexperimenten vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurde die optische Dichte der Proben (O.D. = $\varepsilon \cdot c$) bei der Laserwellenlänge immer auf Werte zwischen 1.3 cm^{-1} und 1.5 cm^{-1} eingestellt. Wegen des variierenden Extinktionskoeffizienten ergaben sich aus dieser Forderung Einwaagekonzentrationen zwischen $5.8 \cdot 10^{-5}$ M (CH) und $1.2 \cdot 10^{-4}$ M (n-Hexan).

Fluoreszenzspektren

Auch die Fluoreszenzspektren von Pyren sind lösungsmittel-

abhängig, insbesondere ändern sich die Bandenhöhen relativ zueinander. Die Spektren in den hier verwendeten Lösungsmitteln lassen sich dabei in 2 Gruppen einteilen, nämlich die in Cyclohexan und n-Hexan einerseits mit der stärksten Fluoreszenzbande bei 383 nm und die in CH_3CN, CH_3OH und Benzol andererseits mit der stärksten Bande bei 373 nm.

Fluoreszenzzeitfunktionen

Die Messung der Fluoreszenzzeitfunktion von Pyren und ihre Auswertung ist wegen der langen Lebensdauer des 1. angeregten Singlettzustandes bezüglich der Zeitauflösung unproblematisch. Dagegen kann der in der Einleitung beschriebene Effekt der Reabsorption der Fluoreszenz durch Zwischenprodukte große Fehler bei der Bestimmung der Abklingzeiten verursachen.

Bei schwacher Anregung (etwa 2% der maximalen Laserenergie) klangen die Fluoreszenzsignale in allen Lösungsmitteln wellenlängenunabhängig nach einer Exponentialfunktion ab, aus ihnen ergaben sich durch logarithmische Auftragung die gesuchten Lebensdauern (Tabelle 2). Abb. 14 zeigt als Beispiele 2 Signale der Proben Pyren in Cyclohexan und Pyren in n-Hexan, gemessen bei 380 nm.

Tabelle 2 Lebensdauern von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln, gemessen mit schwacher Anregung

Lösungsmittel	$\frac{\tau}{ns}$
n-Hexan	365 ± 7
Cyclohexan	390 ± 8
Benzol	310 ± 6
Acetonitril	300 ± 6
Methanol	295 ± 6

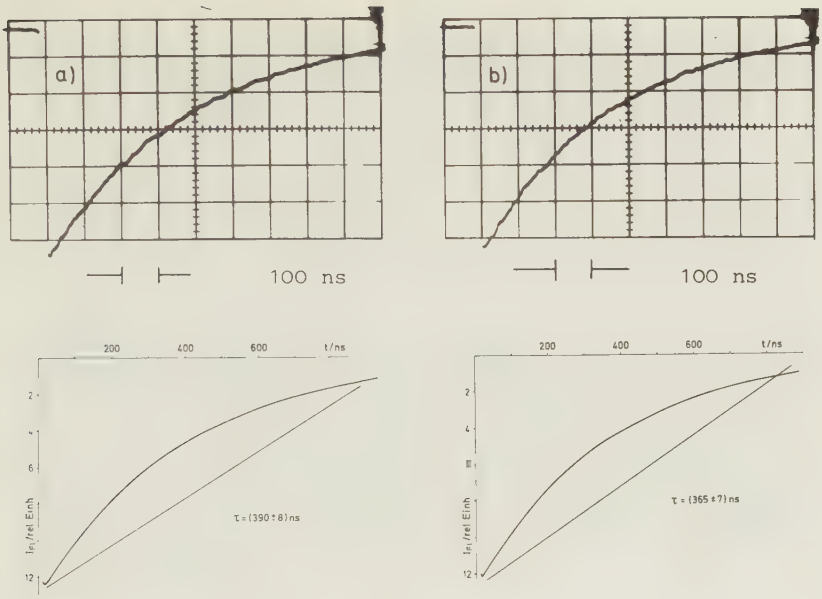


Abb. 14: Fluoreszenzsignale bei schwacher Anregung
a) Pyren in Cyclohexan, λ_{Fl} = 380 nm
b) Pyren in n-Hexan, λ_{Fl} = 380 nm

Bei Wellenlängen $\lambda_{Fl} \gtrsim$ 440 nm war die Excimerenfluoreszenz zu beobachten, deren verzögerte Bildung sich in einem gegenüber der Monomerenfluoreszenz zeitlich verschobenem und abgerundeten Maximum niederschlägt. Diese Excimerenbildung, die eine Verkürzung der Singlettlebensdauer bewirkt, war in den Proben wegen der verschiedenen Einwaagekonzentrationen und der unterschiedlichen Viskositäten der Lösungsmittel verschieden stark und stellte somit eine Ursache für die Unterschiede in den gemessenen Lebensdauern dar. (Aus dem Wert τ = 350 ns einer 10-fach schwächer konzentrierten Probe von Pyren in CH_3CN errechnet sich, zusammen mit dem entsprechenden Wert aus Tabelle 2, eine Lebensdauer in diesem Lösungsmittel von $\tau \approx 360$ ns für $c \to 0$.)

Zusätzlich können die Geschwindigkeitskonstanten für strahlungslose und strahlenhafte Prozesse lösungsmittelabhängig sein (woraus dann verschiedene Quantenausbeuten der Fluoreszenz und des ISC resultieren).

Bei starker Anregung (maximale Laserenergie) wurden Signale gemessen, wie sie in Abb. 15 wiedergegeben sind:

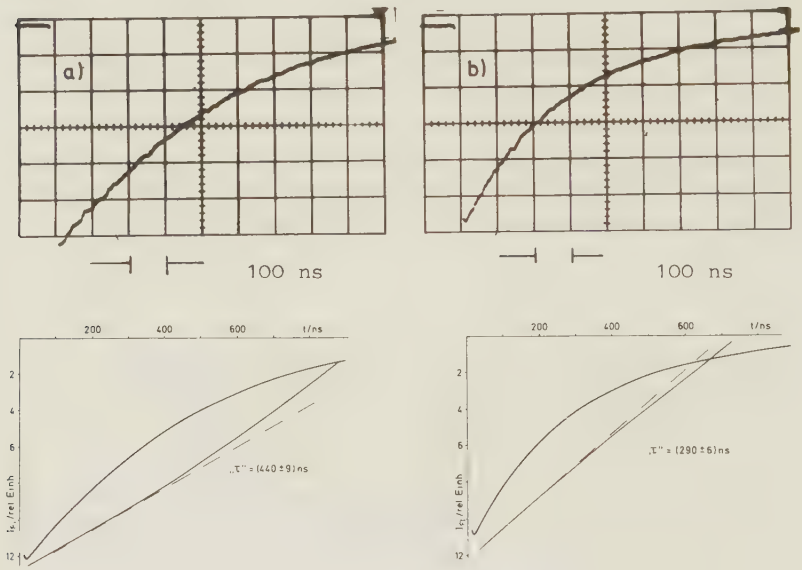


Abb. 15: Fluoreszenzsignale bei starker Anregung
Pyren in n-Hexan a) λ_{Fl} = 365 nm
b) λ_{Fl} = 412 nm

Man erkennt, daß diese Signale nicht mehr wellenlängenunabhängig sind, sowohl bei 365 nm als auch bei 412 nm bewirkte die Reabsorption durch Zwischenprodukte eine Veränderung der Fluoreszenzfunktion. Bei 365 nm führte dieser Effekt zu einer Verlängerung des Signals im ersten Zeitbereich; hier absorbierte also offenbar ein Produkt,

das zu Anfang in maximaler Konzentration vorhanden war, um anschließend mit abnehmender Konzentration an Einfluß zu verlieren. Bei 412 nm dagegen wurde das Fluoreszenzsignal verkürzt, was darauf hinweist, daß hier die Reabsorption durch ein Zwischenprodukt zunächst gering war und erst im Laufe der Zeit stärker wurde. In Übereinstimmung mit Zwischenproduktspektren[13)53)54)] kann die Verlängerung mit einer Absorption angeregter Singlettmoleküle (deren Konzentration mit τ abnimmt), die Verkürzung mit einer Absorption angeregter Triplettmoleküle (deren Konzentration mit τ anwächst) erklärt werden. Eine kleine Rechnung macht den quantitativen Einfluß der Reabsorption deutlich: Ist E die Extinktion der Zwischenprodukte bei der betreffenden Wellenlänge und d die Schichtdicke des angeregten Gebietes, so gilt für die im Anregungsvolumen entstandene und nach einer Seite (in Richtung auf den Empfänger) austretende Fluoreszenz

$$I_{Fl} = \frac{1}{d} \int_{o}^{d} I_{Fl}^{(o)} \; 10^{-\frac{E}{d}(d - x)} \, dx \qquad (11)$$

($I_{Fl}^{(o)}$ bezeichnet die ungeschwächte Fluoreszenz am Ort der Entstehung.)

Nach Ausführung der Integration erhält man

$$I_{Fl} = I_{Fl}^{(o)} \; \frac{1 - 10^{-E}}{E \ln 10} \qquad (12)$$

d.h. die ursprüngliche Fluoreszenz wird mit einem Faktor multipliziert, dessen Wert zwischen 1 (für E = 0) und 0 (für $E \to \infty$) liegt. Für einen typischen Wert von E = 0.3 ist $I_{Fl} = 0.72 \; I_{Fl}^{(o)}$, d.h. es tritt eine Abschwächung um ca. 30% ein. Da der Ausdruck (12) wegen der Zeitabhängigkeit von E i.a. nicht konstant ist, ist auch der Grad der

Abschwächung zeitabhängig, so daß die oben beschriebenen Effekte auftreten müssen. Unter diesen Umständen ist natürlich auch kein exponentielles Abklingen der Fluoreszenzsignale mehr zu erwarten, vielmehr erhält man mehr oder weniger gekrümmte Kurven in der logarithmischen Darstellung.

Neben der Tatsache, daß auch die induzierte Emission eine Rolle bei diesen Experimenten spielte (s.u.), ist der Effekt der Signalverformung durch die Reabsorption durch Zwischenprodukte schon Grund genug, bei Messungen dieser Art mit geringstmöglicher Anregungsenergie zu arbeiten, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

ns-Absorptionsmessungen

Abb. 16 zeigt als Beispiel zwei Absorptionssignale, wie sie sich bei der Anregung von Pyren in Cyclohexan ergaben.

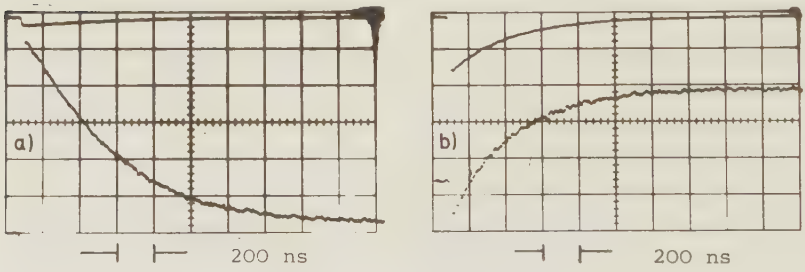


Abb. 16: Signale bei der Anregung von Pyren in Cyclohexan
obere Spur: Emission
untere Spur: Absorption + Emission
a) 365 nm, 10 mV/d, V_o = 84 mV
b) 412 nm, 10 mV/d, V_o = 112 mV

Das Signal bei 365 nm zeigt im wesentlichen die oben erwähnte S-S-Absorption, die auf einer schwachen T-T-Absorption

ausläuft, während umgekehrt bei 412 nm die T-T-Absorption dominierend ist und von einer geringen S-S-Absorption unterlagert wird. Nach Korrektur bezüglich der vorhandenen Fluoreszenz wurden die Signale wie folgt getrennt: Bezeichnet man mit a das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten ε_T des Zwischenproduktes "T" bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 und mit b das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten ε_{S_1} des Zwischenproduktes "S_1" bei den Wellenlängen λ_2 und λ_1,

$$a = \frac{\varepsilon_T^{\lambda_1}}{\varepsilon_T^{\lambda_2}} \qquad b = \frac{\varepsilon_{S_1}^{\lambda_2}}{\varepsilon_{S_1}^{\lambda_1}}$$

so ergeben sich die Extinktionen $E_{S_1}^{\lambda_2}$ und $E_T^{\lambda_1}$ aus den Größen a und b und den Gesamtextinktionen bei λ_1 und λ_2 zu

$$E_{S_1}^{\lambda_2} = \frac{E^{\lambda_2} - a \cdot E^{\lambda_1}}{1 - a \cdot b}, \qquad E_{S_1}^{\lambda_1} = b \cdot E_{S_1}^{\lambda_2} \tag{13a}$$

$$E_T^{\lambda_1} = \frac{E^{\lambda_1} - b \cdot E^{\lambda_2}}{1 - a \cdot b}, \qquad E_T^{\lambda_2} = a \cdot E_T^{\lambda_1} \tag{13b}$$

Zur Trennung der hier angegebenen Signale kann man die Näherungen machen

$$E_T \approx 0 \quad \text{für} \quad t \approx 0$$

$$E_{S_1} \approx 0 \quad \text{für} \quad t \approx 2\ \mu s\ ,$$

so daß die Verhältnisse der Extinktionen bei sehr kurzer Zeit (Maximum der S-S-Absorption) bzw. bei sehr langer Zeit (Ende des Signals) genommen werden können.

In Abb. 17 liegen die Signale in Extinktionen umgerechnet und nach obigem Schema getrennt vor:

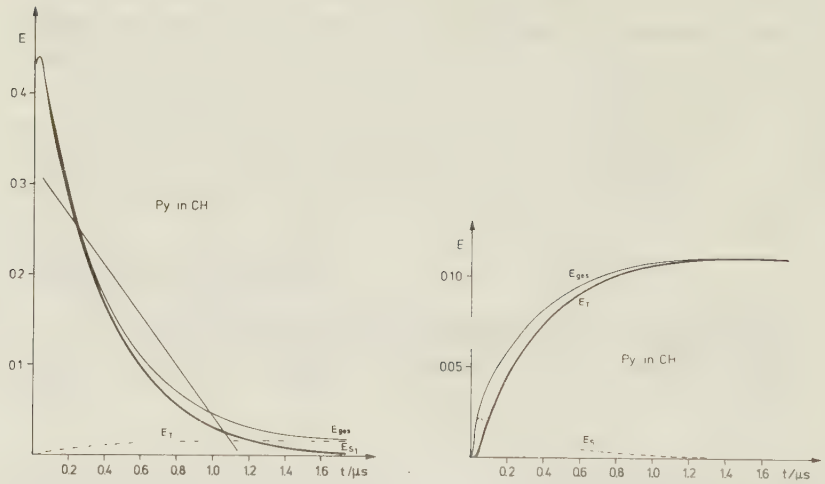


Abb. 17: Absorptionssignale der Abb. 16, auf Extinktionen umgerechnet und in Einzelanteile getrennt (Einzelheiten s. Text)
a) λ = 365 nm b) λ = 412 nm

Die jeweils dünn durchgezogene Kurve stellt das Gesamtsignal, die dick gezeichnete Kurve das dominierende und die gestrichelt gezeichnete Kurve das kleinere Einzelsignal bei dieser Wellenlänge dar.

Die logarithmische Auswertung des abklingenden Einzelsignals (Abb. 17a) ergab eine Gerade, aus deren Steigung sich eine Abklingdauer von τ = (365 $\pm$ 11) ns errechnete. Dieser Wert bestätigt, daß es sich bei dem betreffenden

Signal um eine S-S-Absorption handelt, die angegebene Abklingdauer stellt somit die Lebensdauer des 1. angeregten Singlettzustandes unter den gegebenen Versuchsbedingungen dar. Sie ist gegenüber dem durch schwache Anregung bei Fluoreszenzabklingmessungen gewonnenen Wert von τ = (390 $\pm$ 8) ns (s. Tabelle 2) um etwa 10% durch induzierte Emission verkürzt. Im Gegensatz zu den sehr viel empfindlicheren Emissionsmessungen kann man die Anregungsenergie bei Absorptionsmessungen nicht in dem Maße verkleinern, wie es nötig wäre, um die induzierte Emission auszuschalten. Jedoch ergaben Messungen, daß bei einer Verringerung der Laserenergie auf etwa 30% der maximalen Energie die im Absorptionsexperiment gemessene Lebensdauer sich dem Wert für schwache Anregung schon etwas nähert.

Tabelle 3 enthält die aus Absorptionsexperimenten gewonnenen Lebensdauern in den übrigen Lösungsmitteln.

Tabelle 3 Lebensdauer von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln, ausgewertet aus dem Abklingen der S-S-Absorption bei 365 nm

Lösungsmittel	$\frac{\tau}{ns}$
n-Hexan	310 $\pm$ 9
Cyclohexan	365 $\pm$ 10
Benzol	300 $\pm$ 9
CH_3CN	265 $\pm$ 8

Eine direkte Auswertung der Triplettsignale bei 412 nm, etwa durch Logarithmieren bzgl. einer Grundlinie durch das Maximum der Kurve, ist nicht sinnvoll. Eine Simulation dagegen kann erst erfolgen, wenn sowohl die jeweiligen Konzentrationen c_T als auch die Geschwindigkeitskonstanten k_a

für die T-T-Annihilation bekannt sind. (Unter dem Einfluß der T-T-Annihilation erreichen die Triplettkonzentrationen keinen Endwert, sondern durchlaufen schon relativ früh ein Maximum, um im µs-Bereich abzuklingen, s.u.). In die Bestimmung von c_T und k_a geht der jeweilige T-T-Extinktionskoeffizient ein. Um ihn auch in den Lösungsmitteln zu bestimmen, für die keine Werte in der Literatur vorliegen (CH_3CN, CH_3OH) wurde die von Bensasson und Land[52] angegebene Methode benutzt: Dieses Verfahren geht davon aus, daß sich die Form einer (Triplett-) Absorptionsbande bei Wechsel des Lösungsmittels i.a. ändert (und damit auch der Extinktionskoeffizient im Maximum der Bande), daß aber die Fläche unter der Bande, die ein Maß für die Oszillatorenstärke des Überganges darstellt, konstant bleibt.[55] Zur Aufnahmen der Spektren wurden die Proben im Bereich von λ = 350 nm bis etwa λ = 530 nm in Schrittweiten von $\Delta\lambda$ = 2 nm bzw. $\Delta\lambda$ = 1 nm gemessen und die Höhe der Absorption jeweils bei kurzen Zeiten (S-S-Absorption) und bei langen Zeiten (T-T-Absorption) ausgewertet und gegen die Wellenlänge aufgetragen (Abb. 18a ... e).*

Beide Arten von Spektren deckten sich gut mit aus der Literatur bekannten Ergebnissen[13)53)54)] mit Ausnahme der Spektren in CH_3CN und CH_3OH (s.u.).

Die Triplettabsorptionsspektren wurden anschließend im Bereich von etwa 380 bis 440 nm (390 bis 450 nm in Benzol) auf Wellenzahlen umgerechnet, die Hauptbande mit Maximum bei 412 nm (420 nm in Benzol) wurde jeweils von der etwas kleineren Bande bei 390 nm (397 nm in Benzol) getrennt und die Fläche bestimmt. Der Extinktionskoeffizient im Lösungsmittel X wurde dann durch Vergleich mit dem Wert

---

* Die Spektren verschiedener Proben sind untereinander nicht direkt in ihrer Höhe vergleichbar, da sie mit jeweils etwas unterschiedlicher Energie aufgenommen wurden.

Abb. 18a: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py in n-Hexan

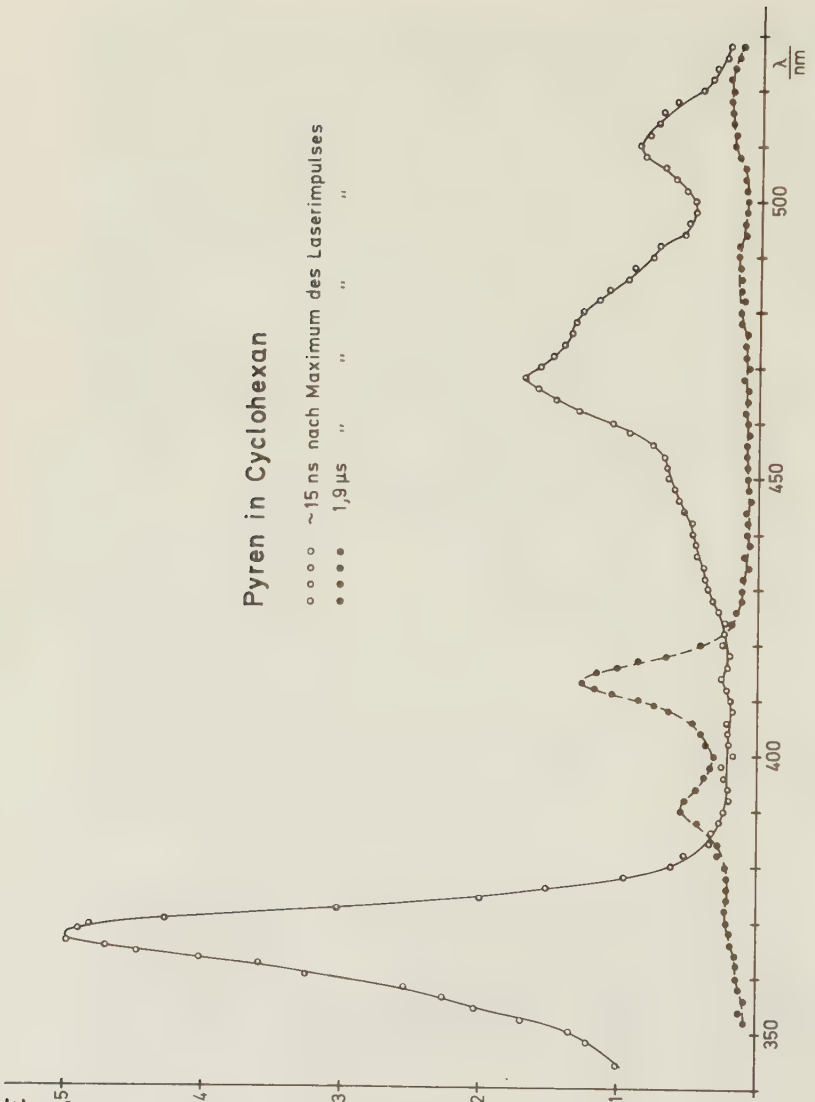


Abb. 18 b: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Pyren in Cyclohexan

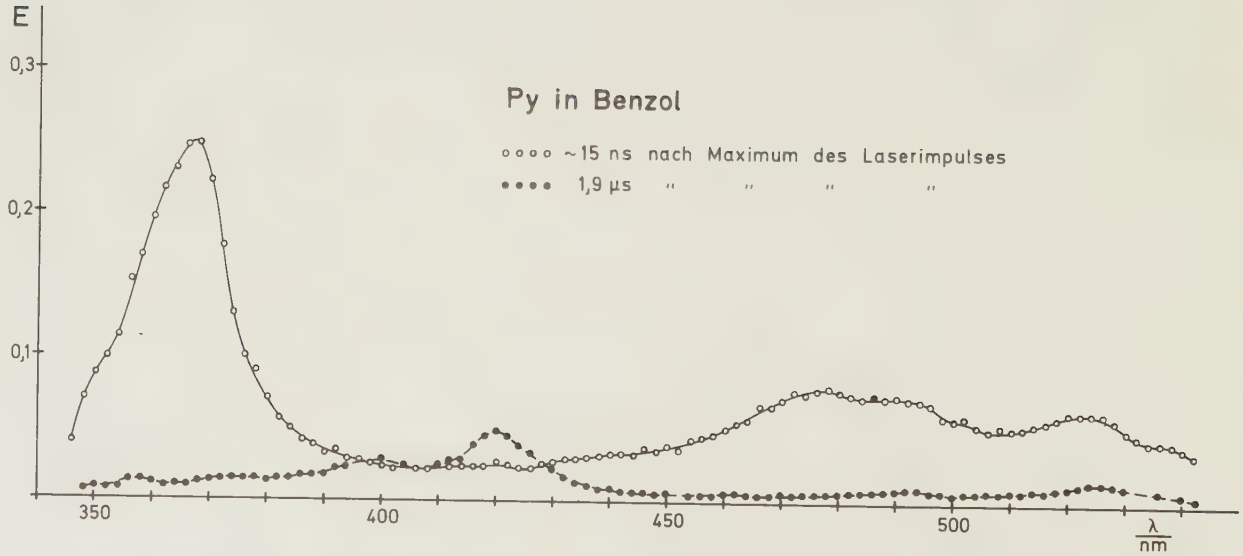


Abb. 18c: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Pyren in Benzol

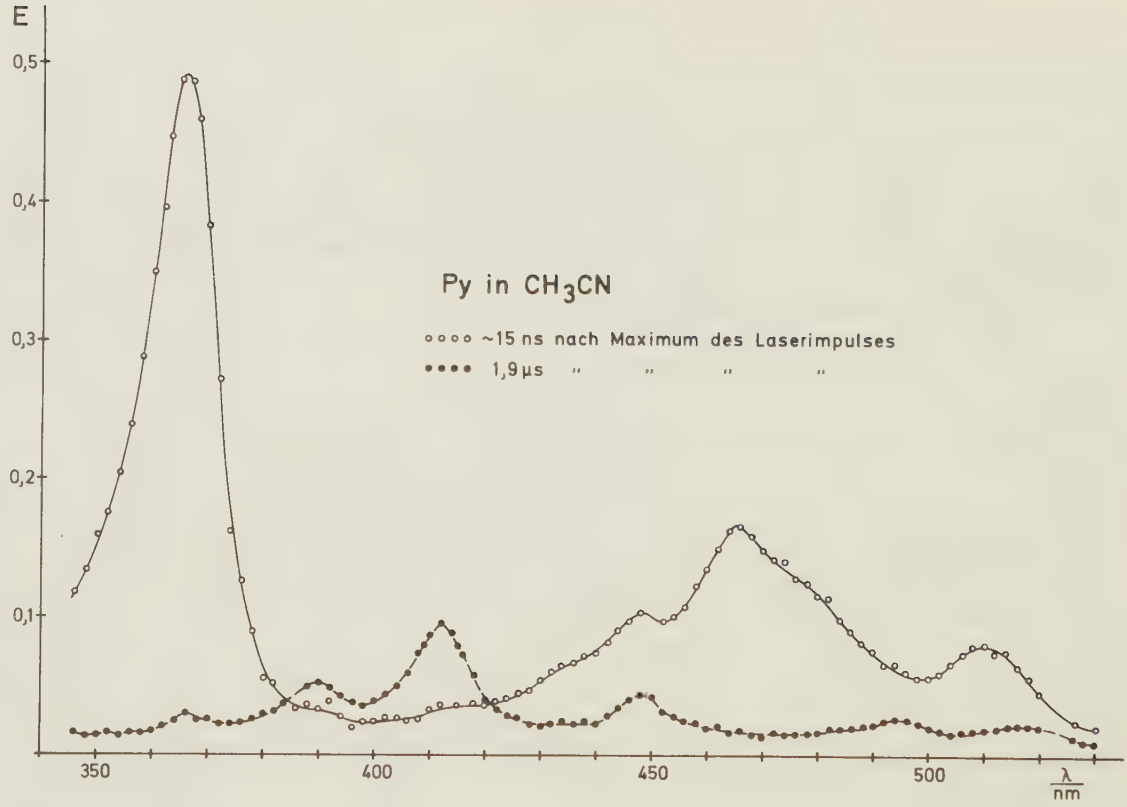


Abb. 18d: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Pyren in Acetonitril

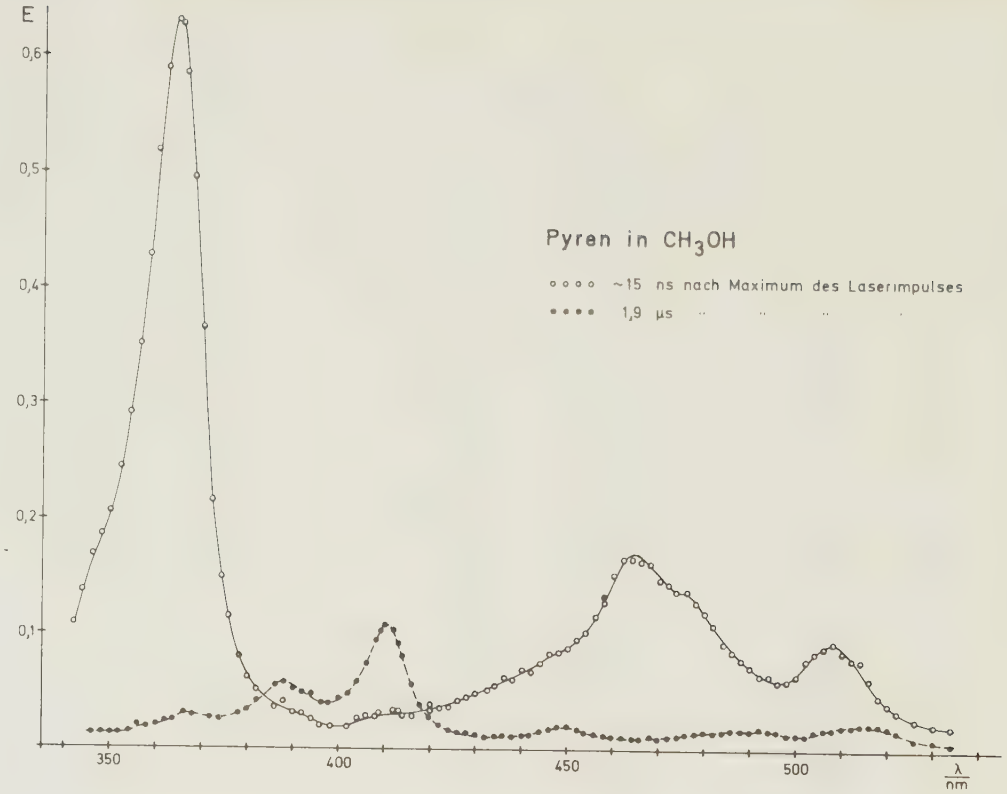


Abb. 18e: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Pyren in Methanol

$\varepsilon_T^{412}(CH) = 3.4 \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$ [52] berechnet nach

$$\varepsilon_T^{412}(\text{Lsgm. X}) = \frac{F(CH)}{F(X)} \cdot \frac{H(X)}{H(CH)} \cdot \varepsilon_T^{412}(CH) \qquad (14)$$

wobei F die Fläche unter und H die Höhe der jeweils untersuchten Bande bedeuten.

Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 4 zusammengefaßt:

Tabelle 4 Wellenlänge des Maximums und Extinktionskoeffizienten im Maximum der stärksten T-T-Absorption von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$\frac{\lambda_{max}}{nm}$	$\frac{\varepsilon_T}{10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}}$
n-Hexan	412	3.5
Benzol	420	2.3
CH_3CN	412	2.5/2.6
CH_3OH	411	2.9

Der Wert für ε_T^{420} (Benzol) stimmt gut mit dem von Bensasson und Land[52] angegebenen überein, die Triplettbande erscheint in diesem Lösungsmittel stark verbreitert. Für Acetonitril sind 2 Werte angegeben: der kleinere Wert ergab sich bei der Auswertung, wie sie oben beschrieben wurde, der größere, wenn zusätzlich die Absorption von Py^+, die deutlich in den Spektren in CH_3CN auftauchte,*)

*) $c_{Py^+} \approx 2.5 \cdot 10^{-6}$ M, vergl. Abb. 24. Die Erzeugung von Ionen aromatischer Kohlenwasserstoffe bei Laseranregung wird auch von anderen Autoren beschrieben[53) 56)-58)]. Ein wahrscheinlicher Mechanismus ist ein 2-Photonen-Prozeß mit Molekülen im 1. angeregten Singlettzustand als Zwischenprodukte.[56)]

berücksichtigt wurde. (Durch diese Absorption wurde das Spektrum um 412 nm herum etwas angehoben und das Verhältnis Höhe : Fläche, das zur Bestimmung von ε_T diente, verkleinert.) In Methanol tauchte nur eine geringe Py^+-Absorption auf, sie wurde bei der Berechnung von ε_T vernachlässigt. Durch die Fehler, die bei der Trennung der Banden gemacht werden können sowie die Unsicherheit des Bezugsextinktionskoeffizienten in Cyclohexan selbst von mindestens $\pm$ 0.1 · 10^4 M^{-1} cm^{-1}, wurde die Unsicherheit der angegebenen Werte zu $\pm$ 0.2 · 10^4 M^{-1} cm^{-1} abgeschätzt.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_a für die bimolekulare T-T-Annihilation in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden bestimmt, indem das Abklingen der T-T-Absorption bei 412 nm (420 nm) über etwa 20 µs verfolgt und die Signale in bekannter Weise durch Auftragung der reziproken Extinktionswerte gegen die Zeit ausgewertet wurden; aus der Steigung tan α der Geraden, dem jeweiligen oben angegebenen Extinktionskoeffizienten und der Schichtdicke d ergibt sich k_a nach der Beziehung

$$k_a = \tan \alpha \cdot \varepsilon_T \cdot d$$

Es wurden folgende Werte ermittelt (Tabelle 5):

Tabelle 5 Ergebnisse der Auswertung der Signale bei 412 nm (420 nm) nach 2. Ordnung im µs-Bereich

Lösungsmittel	$\frac{\tan \alpha}{10^6\ s^{-1}}$	$\frac{k_a}{10^{10} M^{-1} s^{-1}}$	$\frac{\eta}{cP}$	$\frac{k_{diff}}{10^{10} M^{-1} s^{-1}}$
n-Hexan	0.92	0.97	0.305	2.21
Cyclohexan	0.41	0.42	0.894	0.75
Benzol	0.84	0.58	0.603	1.12
CH_3CN	1.14/1.28	0.92/1.0	0.344	1.96
CH_3OH	0.89	0.77	0.547	1.23

Neben den Werten für tan α und k_a sind die Viskositätswerte der Lösungsmittel und die nach der Formel

$$k_{diff} = \frac{8\ RT}{3000\ \eta} \quad 59)$$

berechneten, diffusionsbestimmten Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt. In allen Fällen liegen die Werte für k_a unter denen für k_{diff}, was bestätigt, daß bei der Begegnung zweier Triplettmoleküle neben Grundzustandsmolekülen auch Moleküle im angeregten Singlett- und Triplettzustand entstehen, die wiederum in den Reaktionsablauf eingreifen. Die Tatsache, daß die Verhältnisse $\frac{k_a}{k_{diff}}$ nicht konstant sind, kann als Zeichen dafür gewertet werden, daß die Wahrscheinlichkeiten, mit denen die verschiedenen Produkte bei der Annihilation gebildet werden, lösungsmittelabhängig sind. In CH_3CN kommt hinzu, daß die Absorption der Py^+-Ionen durch ihr langsameres Abklingen das Triplettsignal scheinbar verlängert. Wurde sie im selben Maße berücksichtigt wie bei der Ermittlung von ε_T (das Ionensignal wurde dabei im betrachteten Zeitbereich als konstant angenommen), so ergaben sich größere Werte für tan α und k_a. Sie sind in Tabelle 5 als jeweils 2. Wert angegeben.

Die Simulation der Triplettsignale (Abb. 17b) bestand nun in der Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{dc_T(t)}{dt} = \frac{c_{T_{max}}^{(o)}}{\tau}\ e^{-t/\tau} - k_a c_T^2\ , \qquad (15)$$

die den Aufbau der Triplettkonzentration durch ISC vom angeregten Singlettzustand her und ihren Abbau infolge T-T-Annihilation beschreibt. Die Größe $c_{T_{max}}^{(o)}$ bezeichnet dabei die Triplettkonzentration, wie sie ohne Annihilation entstanden wäre im Gegensatz zu $c_{T_{max}}$, der maximalen Konzentration, die sich unter Einfluß der

Annihilation bei der Zeit $t = t_{max}$ ergibt. Vorgegebene Werte von $c_{T_{max}}^{(o)}$ wurden (bei fester Wahl der Parameter k_a und τ) so lange variiert, bis Übereinstimmung mit der jew. betrachteten, gemessenen Triplettkurve herrschte.*

Die T-T-Annihilation (der Term $-k_a\, c_T^2$) wurde bei der Lösung der Differentialgleichung durch ein näherungsweises, iteratives Verfahren berücksichtigt. Da dieses Verfahren auch bei anderen Rechnungen benutzt wurde, soll es kurz erläutert werden:
Beträgt nach der Zeit Δt die (durch ISC erzeugte) Triplettkonzentration $c_T^{(o)}(\Delta t)$, so bewirkt die Annihilation eine Verringerung um $\Delta c_{T1} = k_a\left[c_T^{(o)}(\Delta t)\right]^2 \Delta t$

$$\text{d.h. } c_T(\Delta t) = c_T^{(o)}(\Delta t) - k_a\left[c_T^{(o)}(\Delta t)\right]^2 \Delta t.$$

Der Wert für $c_T^{(o)}(2\Delta t)$ wird zunächst um Δc_{T1} verkleinert, anschließend $\Delta c_{T2} = k_a\left[c_T^{(o)}(2\Delta t) - \Delta c_{T1}\right]^2 \Delta t$ gebildet und von $c_T^{(o)}(2\Delta t)$ abgezogen usw. Macht man Δt genügend klein, beispielsweise $\Delta t = 0.2$ ns, so ergibt sich eine bei weitem ausreichende Genauigkeit. Die Rechnung selbst wird zweckmäßigerweise auf einem elektronischen Rechner durchgeführt.

Abb. 19 zeigt eine auf diese Weise berechnete Kurve (Pyren in Cyclohexan), die verwendeten Parameter waren

$$c_{T_{max}}^{(o)} = 1.14 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$
$$\tau = 360\ \text{ns}$$
$$\varepsilon_T = 3.4 \cdot 10^{4}\ \text{M}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$$
$$k_a = 0.42 \cdot 10^{10}\ \text{M}^{-1}\,\text{s}^{-1}$$

---

* Prinzipiell könnte man $c_{T_{max}}^{(o)}$ auch aus der Forderung

$$\frac{dc_T}{dt} = 0 \text{ für } t = t_{max}$$

bestimmen, da aus ihr folgt:

$$c_{T_{max}}^{(o)} = \tau\, k_a\, c_{T_{max}}^2\, e^{\,t_{max}/\tau}$$, doch erwiesen sich diese Werte als zu empfindlich gegen die Wahl von t_{max}.

Die maximale Konzentration $c_{T_{max}}$ ergab sich zu $c_{T_{max}} = 1.07 \cdot 10^{-5}$ M in Übereinstimmung mit dem experimentellen Signal (Abb. 17b)

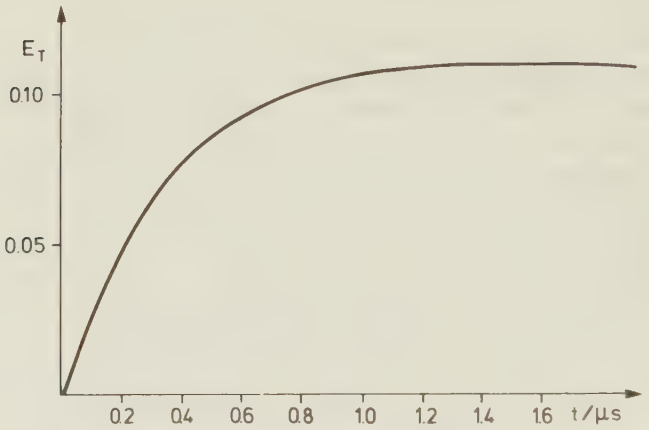


Abb. 19: Berechnetes Triplettsignal von Pyren in Cyclohexan (für Anregung mit δ-Funktion).

Die in diesen Experimenten erreichten Konzentrationen an angeregten Singlettmolekülen lassen sich berechnen, wenn die Extinktionskoeffizienten für die S-S-Absorption beispielsweise bei 365 nm bekannt sind. Da keine entsprechenden zuverlässigen Werte in der Literatur vorlagen, wurde zu ihrer Bestimmung die Methode von Labhart[60], ursprünglich für die Ermittlung von T-T-Extinktionskoeffizienten entwickelt, übernommen und in den ns-Bereich übertragen.

Die Methode besteht darin, ein Zwischenproduktabsorptionsspektrum im Bereich der Grundzustandsabsorption aufzunehmen, wobei sich die Extinktionsänderungen ΔE aus dem Durchbleichen des Grundzustandes und der Zwischenproduktabsorption zusammensetzen. Ist $\varepsilon^{\lambda}_{S_o}$ der Extinktionskoeffizient

der Grundzustandsmoleküle, und sind $\varepsilon^{\lambda}_{*}$ und c^{*} Extinktionskoeffizient und Konzentration des Zwischenproduktes, so gilt

$$\Delta E^{\lambda} = (\varepsilon^{\lambda}_{*} - \varepsilon^{\lambda}_{S_o})\ c^{*}\ d \qquad (16)$$

bzw. im Fall zweier Zwischenprodukte (angeregte Singlett- und Triplettmoleküle)

$$\Delta E^{\lambda} = (\varepsilon^{\lambda}_{T} c_T + \varepsilon^{\lambda}_{S_1}\ c_{S_1} - \varepsilon_{S_o}\ c^{*})\ d \qquad (17)$$

mit $c^{*} = c_T + c_{S_1}$.

Kurz nach dem Anregungsimpuls gilt wieder $c_T \approx 0$, so daß aus (17) folgt:

$$\Delta E^{\lambda} = (\varepsilon^{\lambda}_{S_1} - \varepsilon^{\lambda}_{S_o})\ c_{S_1}\ d \qquad (18)$$

Man erhält also das S_1-S_n-Absorptionsspektrum, das von den Durchbleichbanden des Grundzustandes "durchsetzt" ist. Mit der Annahme, daß das (bekannte) Grundzustandsabsorptionsspektrum und das (gesuchte) Zwischenproduktspektrum keine Ähnlichkeit haben, ist es durch geeignete Wahl eines Wertes für c_{S_1} möglich, ein Spektrum nach

$$\Delta E^{\lambda} + \varepsilon^{\lambda}_{S_o} \cdot c_{S_1} \cdot d = \varepsilon^{\lambda}_{S_1} \cdot c_{S_1} \cdot d \equiv E^{\lambda}_{S_1} \qquad (19)$$

zu konstruieren, das die oben angegebene Forderung erfüllt und das gesuchte Zwischenproduktspektrum darstellt. Mit Hilfe der auf diese Weise bestimmten Konzentration (die hier die maximale Konzentration an angeregten Singlettmolekülen bedeutet, da sie im Signalmaximum bestimmt wurde) lassen sich dann die Extinktionskoeffizienten $\varepsilon^{\lambda}_{S_1}$ berechnen, speziell auch $\varepsilon^{365}_{S_1}$.

Für den Versuch wurde die Probe Pyren in Cyclohexan gewählt. Um den Verlust an Meßlicht infolge Grundzustandsabsorption möglichst gering zu halten, wurden diese Messungen im Gegensatz zu sonst in einer Küvette durchgeführt, deren Breite von 3 mm genau dem Anregungslicht angepaßt war. Abb. 20 zeigt 2 Bilder aus dieser Serie, Abb. 21 das gemessene Spektrum, aufgenommen im Bereich von etwa λ = 250 nm bis λ = 370 nm in Schritten von $\Delta\lambda$ = 1 nm.

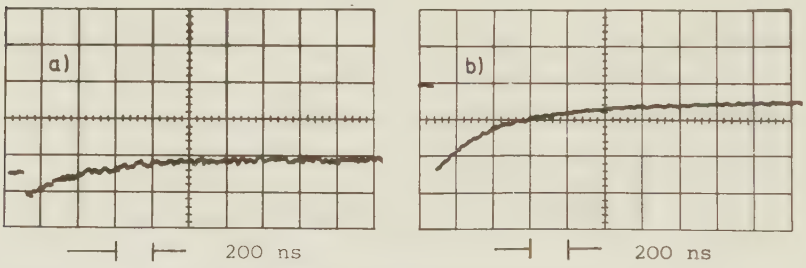


Abb. 20: Absorptionssignale bei der Anregung von Pyren in Cyclohexan
a) 295 nm, 5 mV/div, V_o = 62 mV
b) 321 nm, 10 mV/div, V_o = 30 mV

Der Vollständigkeit halber wurde in Abb. 21 auch das Spektrum, aufgenommen 1,9 µs nach Absorptionsbeginn, eingezeichnet. Alles oben Gesagte bezieht sich hier auf den Triplettzustand.

Für die anschließende Prozedur erwies es sich als notwendig, ein Grundzustandsabsorptionsspektrum zu verwenden, das an derselben Apparatur, insbesondere mit derselben Wellenlängenauflösung und evtl. Wellenlängenabweichungen des Monochromators gewonnen wurde. Dies geschah in der Weise, daß, wiederum in Schritten von $\Delta\lambda$ = 1 nm, die Intensität des (nichtgepulsten) Meßlichtes nach Durchgang durch

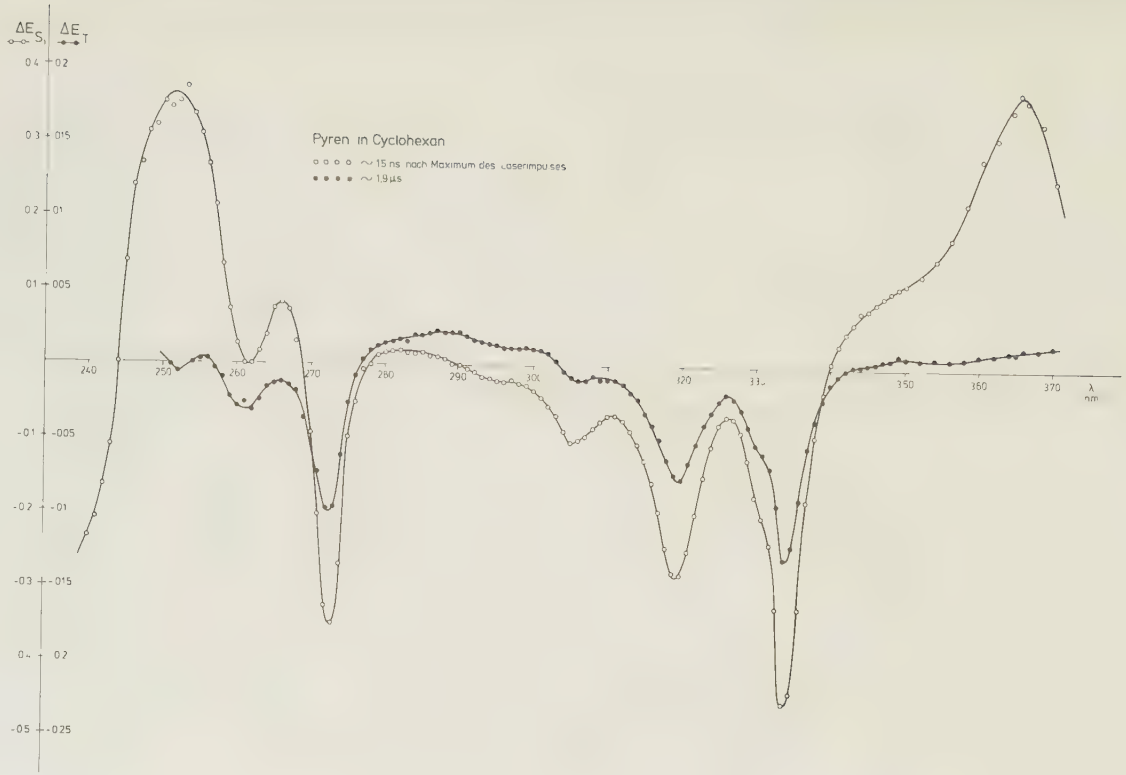


Abb. 21: Extinktionsänderungen im Gebiet der Grundzustandsabsorption bei der Anregung von Pyren in Cyclohexan

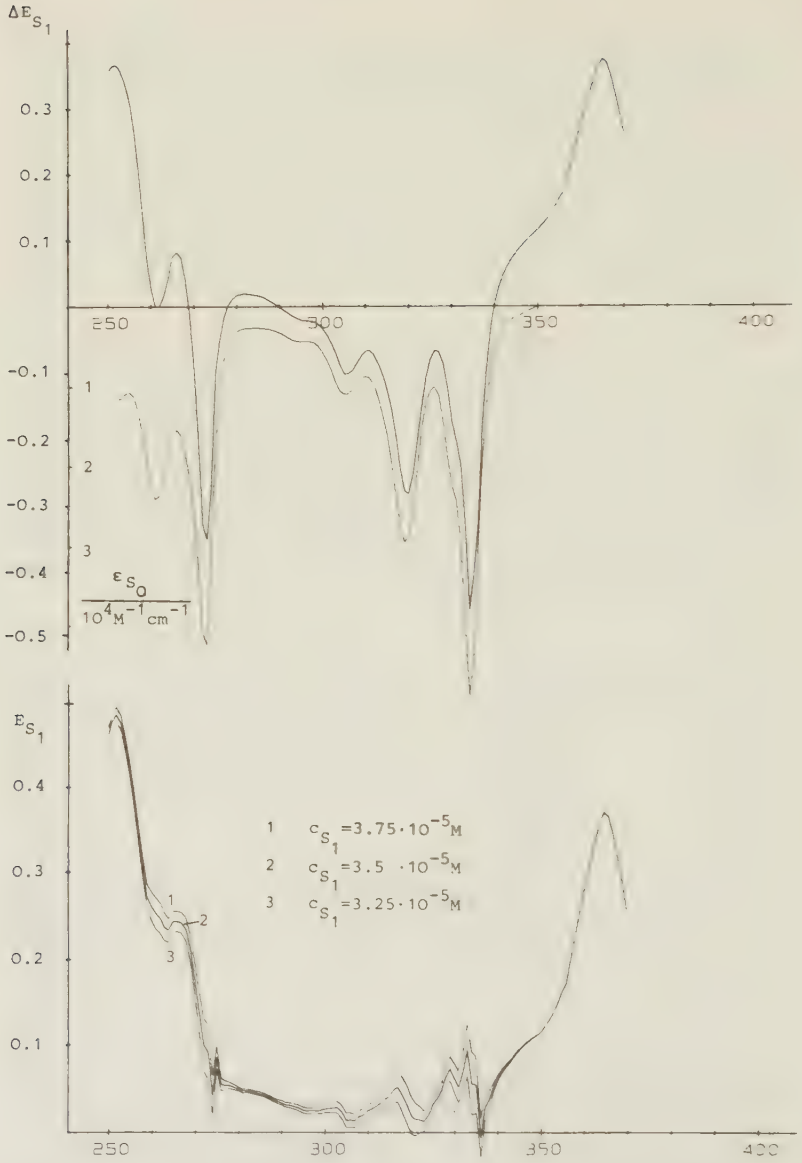


Abb. 22a: (oben) Extinktionsänderungen bei der Anregung von Pyren in Cyclohexan, ~15 ns nach Maximum des Laserimpulses; Grundzustandsabsorptionsspektrum.
(unten) Berechnete S_1-S_n-Spektren mit c_{S_1} als Parameter.

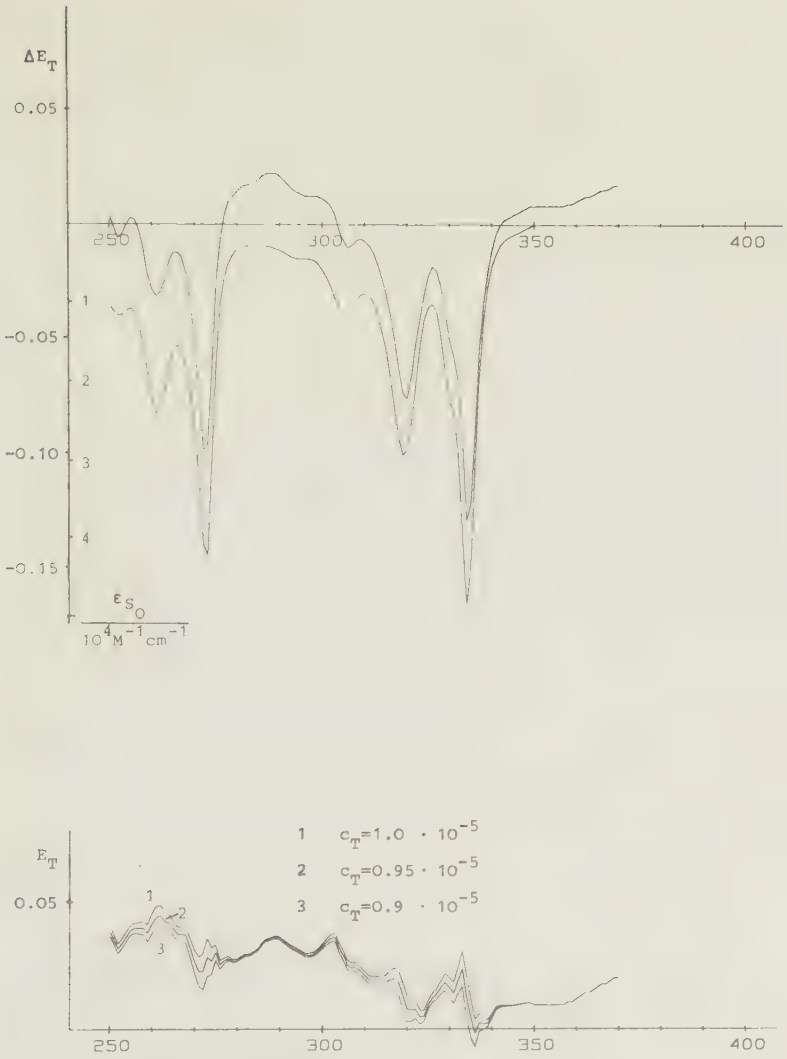


Abb. 22b: (oben) Extinktionsänderungen bei der Anregung von Pyren in Cyclohexan, 1,9 μs nach Maximum des Laserimpulses; Grundzustandsabsorptionsspektrum. (unten) Berechnete T-T-Spektren mit c_T als Parameter.

eine Probe von Pyren bekannter Konzentration in Cyclohexan einerseits und durch eine Küvette mit reinem Cyclohexan andererseits verglichen wurde und der jeweilige Extinktionskoeffizient gebildet wurde.

Die Werte aller 3 Spektren wurden dann einem Rechner (PDP 11, Digital Equipment Corporation) eingegeben und, nach Vorgabe von c_{S_1} bzw. c_T, zusammen mit den entsprechenden Zwischenproduktspektren auf einem Plotter (Calcomp 565) dargestellt (Abb. 22a, b). Die Rauhigkeit der Kurven rührt daher, daß die diskret vorliegenden Werte ohne Interpolation einfach verbunden wurden. Sie weist in den Zwischenproduktspektren zusätzlich darauf hin, daß trotz aller Vorbeugemaßnahmen leichte Verschiebungen der Spektren stattgefunden haben (solche Verschiebungen wirken sich naturgemäß am stärksten an den steilen Flanken der Banden aus). Offenbar müssen bei Experimenten dieser Art an die Genauigkeit der Wellenlängeneinstellung am Monochromator noch höhere Ansprüche gestellt werden. Aus der Tatsache, daß man bei Wahl von $c_T = 0.95 \cdot 10^{-5}$ M (Abb. 22b) für $\varepsilon_T^{412}(CH)$ den Wert $\varepsilon_T^{412}(CH) = 3.4 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ in Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert[52] erhielt, kann man jedoch schließen, daß diese Messungen auch ein einigermaßen vernünftiges Ergebnis bezüglich der Singlettkonzentration lieferten. So erschien es gerechtfertigt, der Abb. 22a den Wert

$$c_{S_1} = (3.5 \pm 0.2)\ 10^{-5}\ M$$

zu entnehmen, so daß sich mit $E_{S_1}^{365} = 0.370$ ergab:

$$\varepsilon_{S_1}^{365}(CH) = (3.5 \pm 0.2) \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$$

Die entsprechenden Werte in den anderen Lösungsmitteln wurden durch einfachen Vergleich der unter gleichen Bedingungen gemessenen Absorptionssignale bei 365 nm (unter Einbeziehung evtl. Unterschiede in der optischen Dichte bei 337.1 nm) bestimmt. Bezogen auf $\varepsilon_{S_1}^{365}(CH)$ wurden folgende

Extinktionskoeffizienten ermittelt:

Tabelle 6 Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{S_1}^{365}$ von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$\varepsilon_{S_1}^{365}$ / $10^4 M^{-1} cm^{-1}$
n-Hexan	4.7 ± 0.25
Benzol	1.8 ± 0.1
CH_3CN	3.7 ± 0.2

Im Lösungsmittel CH_3OH stand kein Vergleichssignal zur Verfügung, aus der vergleichsweise hohen Absorptionsbande (Abb. 18e) kann jedoch auf einen relativ großen Wert von

$$\varepsilon_{S_1}^{364}(CH_3OH) \approx 4 \cdot 10^4 \ M^{-1} \ cm^{-1}$$

geschlossen werden.

3.5. Gelöschte Proben in Acetonitril

3.5.1. Löschung durch Elektronenakzeptoren (A)

Die Löschung von Pyren in Acetonitril wurde mit den Elektronenakzeptoren DCNB und TCNB durchgeführt. In den Absorptionsspektren wurden keine Veränderungen gegenüber einer Probe von Pyren in CH_3CN festgestellt, es ist lediglich eine geringfügige Absorption von TCNB bei der Anregungswellenlänge vorhanden ($\varepsilon_{TCNB}^{337.1}(CH_3CN) \approx 3 \ M^{-1} \ cm^{-1}$), die sich zur Absorption des Pyrens addiert. Auch die Fluoreszenzspektren zeigten keine neuen Emissionsbanden, insbesondere trat keine Heteroexcimerenfluoreszenz auf. Dies wies schon darauf hin, daß die Löschung durch Elektronenübertragung vom angeregten Pyren auf den Akzeptor jeweils zu den Radikalionen der beiden Moleküle führte.

Pyren - DCNB

Bei der Zugabe von DCNB in Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$ und 0.1 M wurde eine Abnahme des stationär gemessenen Fluoreszenzsignals gefunden, wie sie von den Ergebnissen früherer Löschexperimente her erwartet werden konnte (Tabelle 7, Spalte 2). Die Verkürzung der Lebensdauer, gemessen mit schwacher Anregung, erfolgte erwartungsgemäß in gleichem Maße (Tabelle 7, Spalte 3). Der gefundene Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Löschreaktion, $k_a = (1.6 \pm 0.1)\ 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$, bestätigte, daß die Löschung diffusionsbestimmt verlief, da der Gewinn an freier Enthalpie genügend groß (negativ) war:

$$\Delta G = E_M^{ox} - E_A^{red} - \Delta E_{o,o}(^1M^*) = -0.49\ eV$$

Tabelle 7 Abnahme von Fluoreszenzintensität und Lebensdauer von Pyren bei der Löschung mit DCNB

c_{DCNB}	$\frac{I}{I_o}$	$\frac{\tau}{\tau_o}$	$\frac{k_Q}{10^{10} M^{-1} s^{-1}}$
$2 \cdot 10^{-4}$	0.54	0.53	1.5
$2 \cdot 10^{-3}$	0.09	0.10	1.6
$2 \cdot 10^{-2}$	0.009	0.01	1.7

Darüberhinaus läßt sich aus k_Q in Verbindung mit den Geschwindigkeitskonstanten für die Begegnungskomplexbildung (k_{ass}) und -dissoziation (k_{diss}) sowie der Geschwindigkeitskonstanten für die eigentliche Elektronenübertragung k_{si} der Abstand abschätzen, in dem der Elektronensprung im Mittel erfolgt.

Mit den Bezeichnungen der Abb. 23 folgt

$$k_Q = k_{ass} \frac{k_{si}}{k_{si} + k_{diss}} \qquad (20)$$

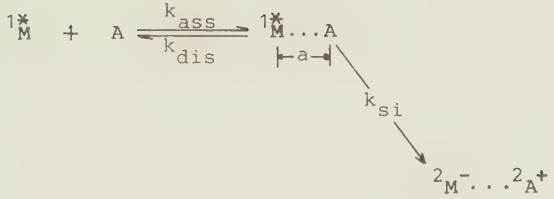


Abb. 23: Reaktionsschema für die Ionenbildung aus dem Begegnungskomplex

Werte für k_{ass} und k_{diss} erhält man aus den Beziehungen[62)63)]

$$k_{ass} = 4\pi N_L (D_M + D_A) \cdot a \qquad (21)$$

$$k_{diss} = \frac{3(D_M + D_A)}{a^2} \qquad (22)$$

Dabei bedeuten N_L: Loschmidt'sche Zahl ($6.023 \cdot 10^{23}$ mol^{-1})
D_M, D_A: Diffusionskonstante von M bzw. A
a : Begegnungsabstand

Mit einer Summe der Diffusionskonstanten von M und A in CH_3CN von $(D_M + D_A) = (4.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ cm^2 s^{-1} [64)] sowie einer Geschwindigkeitskonstanten $k_{si} \approx 1 \cdot 10^{11}$ s^{-1} [29)] ergibt die Kombination der Gleichungen (20) bis (22) einen Abstand im Begegnungskomplex von

$$a = (7 \pm 1) \text{ Å}.$$

In ns-Absorptionsexperimenten bestätigte sich die Bildung

der Ionen, und zwar erschien sowohl die Absorption des Py^+-Radikalkations (Spektrum s. Abb. 24) als auch die des $DCNB^-$-Radikalanions (Spektrum s. Abb. 25).

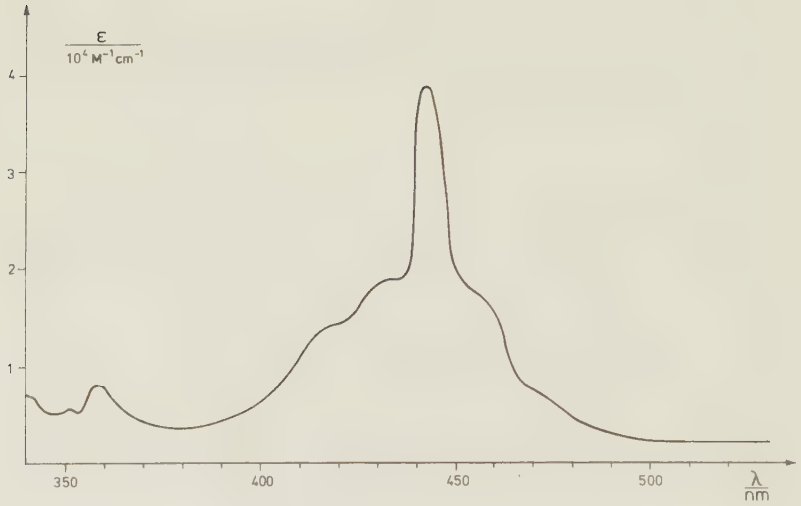


Abb. 24: Absorptionsspektrum von Py^+ in CF_3CO_2H-BF_3H_2O [65]

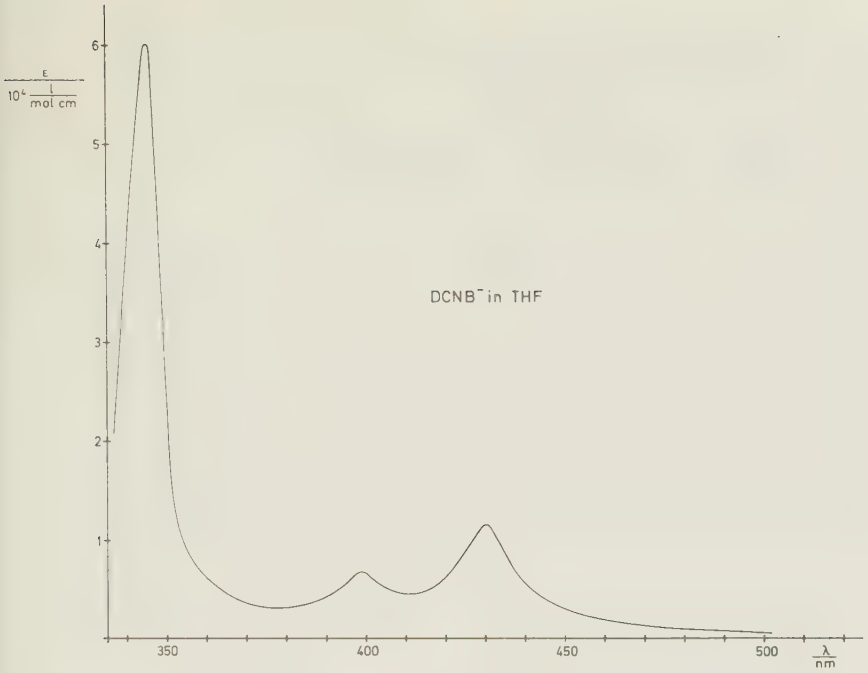
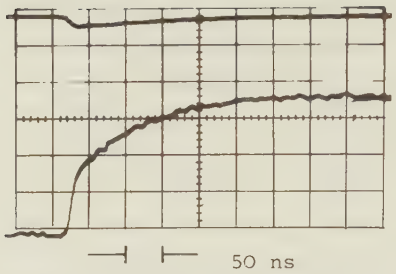


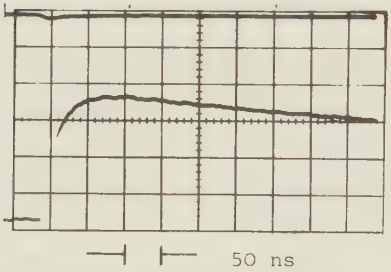
Abb. 25: Absorptionsspektrum von $DCNB^-$ in MTHF [66)]

Verfolgt man den Aufbau der Ionen z.B. in der Nähe der Wellenlänge maximaler Absorption von Py^+ in Abhängigkeit von der Löscherkonzentration, so erhält man die in Abb. 26 gezeigten Signale (das Maximum bei 447 nm* erscheint gegenüber dem im Spektrum von Hoytink um etwa 4 nm nach rotverschoben).

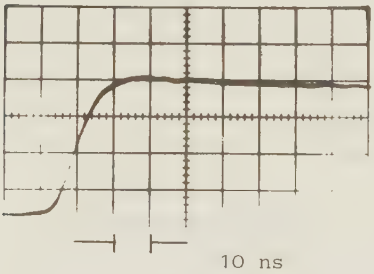
* s. dazu die Spektren der Abb. 29



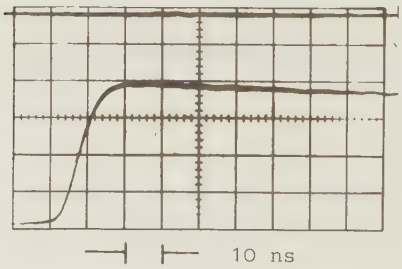
$c_Q = 2 \cdot 10^{-4}$ M
10 mV/d
V_O = 111 mV



$c_Q = 2 \cdot 10^{-3}$ M
20 mv/d
V_O = 116 mV



$c_Q = 2 \cdot 10^{-2}$ M
20 mV/d
V_O = 120 mV



c_Q = 0,1 M
20 mV/d
V_Q = 123 mV

Abb. 26: Absorptionssignale in den Systemen Py - DCNB bei 445 nm

Der prinzipielle Verlauf dieser Signale stimmt recht gut mit den durch Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{dc_i}{dt} = k_Q c_Q c_{S_1} - k_r^i \, c_i^2 \qquad (23)$$

(c_i = Ionenkonzentration, k_r^i = bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Ionenrekombination) gewonnenen Ergebnissen überein, s. Abb. 27. Die jeweiligen Kurven für c_{S_1}, die Konzentration an angeregten Singlettmolekülen, waren dabei durch Faltung ohne Normierung bestimmt worden, nachdem vorher ein Wert für $c_{S_1}^{(o)}{}_{max}$ (keine Löschung) so gewählt worden war, daß die Ionen-Kurve $c_i(t)$ für c_Q = 0.1 M (vollständige Löschung) mit dem experimentellen Signal übereinstimmte. Die homogene Rekombination, zunächst als

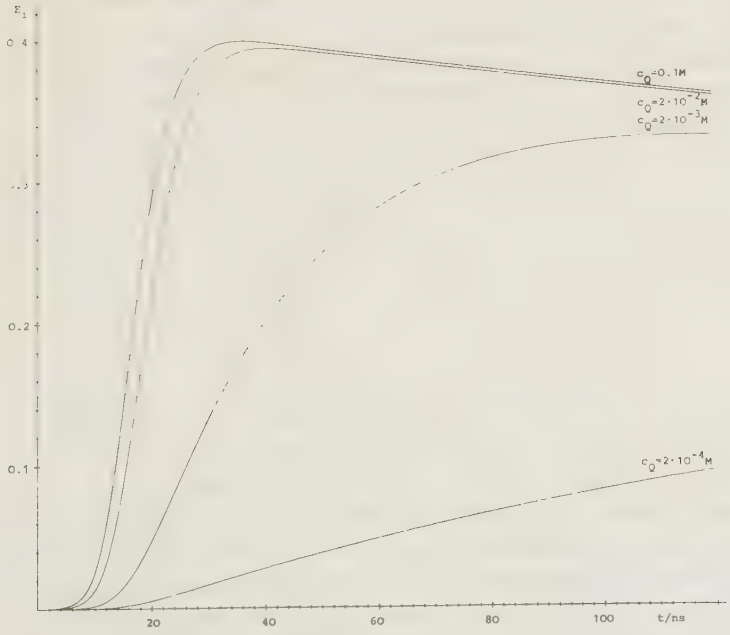


Abb. 27: Berechnete Kurven für die Ionenbildung in den Systemen Py-DCNB (nähere Angaben im Text)

einziger Desaktivierungsprozeß für die Ionen angenommen, wurde durch den 2. Term in (23) mit der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten $k_r^i = 4.1 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ berücksichtigt (s.u.).

Unterschiede zwischen experimentellen und gerechneten Kurven rühren noch von der Absorption anderer Zwischenprodukte her, insbesondere der von $^1Py^*$ bei geringer Löschung. Bei Berücksichtigung dieser Absorption kann man eine noch bessere Übereinstimmung erwarten.

Eine interessante Frage ist, welchem Bruchteil an ursprünglich angeregten und gelöschten Singlettmolekülen die im Experiment erzeugten Ionen tatsächlich entsprechen. Eine Beantwortung dieser Frage erlaubt es dann, den Anteil der Ionen zu bestimmen, der während der Lebensdauer der ja zunächst gebildeten Ionenpaare in Konkurrenz zur Separierung in die getrennten Ionen (k_{sep}) schnell verschwindet (k_{id}), z.B. durch Übergang in den Grundzustand (geminale Rekombination):

$$^1M^* + A \xrightarrow{k_Q c_Q} {}^1(^2M^{\cdot+} \ldots {}^2A^{\cdot-}) \xrightarrow{k_{sep}} {}^2M^{\cdot+} + {}^2A^{\cdot-} \qquad (24)$$

$$\downarrow k_{id}$$

$$^1M + {}^1A \text{ und weitere Produkte}$$

Dazu wurde ein Absorptionssignal der Probe Py-DCNB 0.02M bei 344 nm aufgenommen und mit dem Signal der S-S-Absorption von Pyren in CH bei 365 nm verglichen (die optische Dichte der Proben bei 337.1 nm war gleich groß). Mit dem früher bestimmten Wert für $\varepsilon_{S_1}^{365}(CH) = 3.5 \cdot 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$ ergab sich in diesem Experiment eine maximale Konzentration angeregter Singlettmoleküle von $c_{S_1\ max} = 4.3 \cdot 10^{-5}$ M. Der Maximalextinktion des Ionensignals bei 344 nm von $E_{max}^{344} = 0.53$ entsprach bei einer Wahl der Extinktions-

koeffizienten für Py^+ und $DCNB^-$ von zusammen $\varepsilon^{344}_{Py^+} + \varepsilon^{344}_{DCNB^-} = 4.6 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ * eine Konzentration von $c_{i\ max} = 3.85 \cdot 10^{-5}$ M. Dieses Ergebnis bedeutet, daß etwa 10% der ursprünglich erzeugten Ionen durch schnelle Desaktivierungsprozesse verloren gegangen sind,** es gilt daher

$$\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}} \approx 0.9 \qquad (25)$$

(siehe jedoch Abschätzungen auf S.86 und S. 94)

Einen (theoretischen) Wert für k_{sep} erhält man aus der Formel[68]

$$k_{sep} = \frac{3Z(D_A + D_B)}{a^2(e^Z - 1)} \qquad (26)$$

---

* Leider sind genaue Extinktionskoeffizienten für Py^+ und $DCNB^-$ in Acetonitril noch nicht bekannt, daher wurde $\varepsilon^{447}_{Py^+}$ gleich dem Extinktionskoeffizienten von Py^- bei 492 nm, $\varepsilon^{492}_{Py^-} = 4.9 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ [67] angenommen. Daraus folgt zusammen mit den Spektren für Py^+ und $DCNB^-$ (Abb. 24, 25) und dem Spektrum $Py^+ + DCNB^-$ (Abb. 29):

$$\varepsilon^{344}_{Py^+} = 0.7 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$$

$$\varepsilon^{344}_{DCNB^-} = 3.9 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$$

$$\varepsilon^{447}_{DCNB^-} = 0.3 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$$

Der von Nagakura angegebene Wert von $\varepsilon^{344}_{DCNB^-}(MTHF) = 6 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ kann hier mit Sicherheit nicht zutreffen, die Diskrepanz könnte in einer Bandenverbreiterung in CH_3CN gegenüber MTHF begründet sein.

** Die durch homogene Ionenrekombination verbrauchte Ionenkonzentration von $c_i \approx 5 \cdot 10^{-7}$ M (s.u.) kann dabei vernachlässigt werden.

Darin bedeuten $Z = \frac{|z_A| \cdot |z_B| \; e_o^2}{\varepsilon k T a}$

sowie z_A, z_B : Wertigkeit der Ionen

e_o : Elementarladung

ε : Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

k : Boltzmann-Konstante

T : absolute Temperatur

D : Diffusionskoeffizient

Die Größe von k_{sep} hängt danach bei sonst festen Parametern nur noch vom Abstand a der Ionen ab, in dem sie gebildet wurden. Setzt man für ihn den oben abgeschätzten Wert von $a = (7 \pm 1)$ Å ein, so erhält man bei Zimmertemperatur (T = 296 K, ε = 37.5)

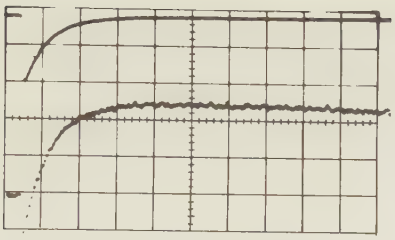
$$k_{sep} = (7 \pm 1) \; 10^9 \; s^{-1} \; .$$

Bezogen auf diesen Wert für k_{sep} folgt aus (25) für die Geschwindigkeitskonstante der die Ionen schnell desaktivierenden Prozesse (geminale Rekombination)

$$k_{id} \approx 8 \cdot 10^8 \; s^{-1} \; .$$

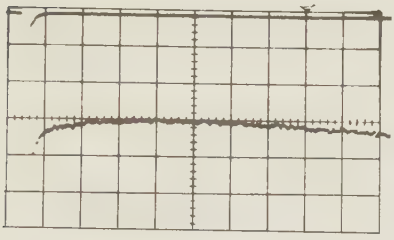
Diese Konstante, die wegen der Unsicherheiten der beteiligten Größen nur eine grobe Abschätzung darstellen kann, beinhaltet den Übergang in den Grundzustand (k_{ig}) sowie einen eventuellen Übergang in den Triplettzustand.

Die Signale der Abb. 28 sind bei 412 nm, dem Maximum der T-T-Absorption von Py, aufgenommeh. Mit zunehmender Löschung nimmt die Fluoreszenz (und im gleichen Maße auch die S-S-Absorption) in Höhe und Dauer ab. Als zunehmend schnellere Stufe kommt die Absorption der Ionen entsprechend ihrem Extinktionsverhältnis ins Spiel (vgl. Abb. 26), ihrem Ab-



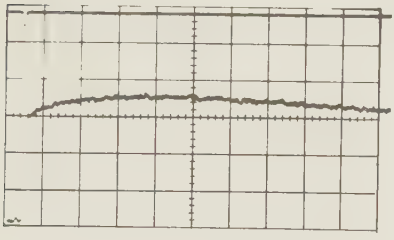
$c_Q = 2 \cdot 10^{-4}$ M
10 mV/d
V_O = 122 mV

200 ns



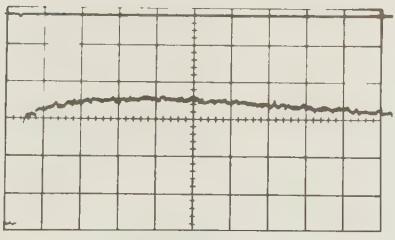
$c_Q = 2 \cdot 10^{-3}$ M
10 mV/d
V_O = 122 mV

200 ns



$c_Q = 2 \cdot 10^{-2}$ M
10 mV/d
V_O = 121 mV

200 ns



c_Q = 0,1 M
10 mV/d
V_O = 121 mV

200 ns

Abb. 28: Absorptionssignale in den Systemen Py - DCNB bei 412 nm

klingen überlagert sich das Signal der durch homogene Rekombination gebildeten Triplettmoleküle[26]. Das Maximum des Triplettsignals, das sich durch die Konkurrenz von Tripletterzeugung und Triplettlöschung ergibt, wird dabei durch das unterliegende, abklingende Ionensignal zu kürzeren Zeiten verschoben.

Die Frage, zu welchem frühesten Zeitpunkt Triplettmoleküle in meßbarer Konzentration im Signal enthalten sind, läßt sich durch Aufnahme von Zwischenproduktspektren im allerersten Zeitbereich klären. Als Meßzeitpunkte boten sich an

1) Maximum der (gelöschten) S-S-Absorption
2) Maximum der Ionenabsorption
3) Späterer Zeitpunkt, zu dem bereits ein Teil der Ionen abgeklungen ist

Unter Verwendung des in Abschnitt 3.2. beschriebenen "Zeitmarkenimpulses" wurden so die 3 in Abb. 29 dargestellten Spektren gemessen. Das früheste Spektrum, aufgenommen 2.5 ns nach dem Maximum des Laserimpulses (= 18.5 ns nach "Beginn" des Laserimpulses), enthält die S-S-Absorptionsbanden bei 365 nm, 465 nm und 510 nm sowie die Absorptionsbanden von Py^+ mit Maxima bei 365 nm und 447 nm und von $DCNB^-$ bei 344 nm und 430 nm. Man erkennt, daß die Ionenabsorptionsbanden erst etwa die Hälfte ihres Maximalwertes erreicht haben; man befindet sich im Anstieg des Ionenaufbaus (vergl. auch Abb. 26). Bei etwa 414 nm ist zwar eine schwache Absorptionsschulter erkennbar, doch findet sich diese bereits im Py^+-Spektrum (Abb. 24), so daß man schließen darf, daß noch keine wesentliche Triplettbildung stattgefunden hat.

Zum Zeitpunkt der Aufnahme des 2. Spektrums ist die S-S-Absorption nahezu abgeklungen (die Bande bei 365 nm wurde durch die Py^+-Absorption an dieser Stelle ersetzt), die Ionenbanden haben ihre maximale Höhe erreicht. Für die

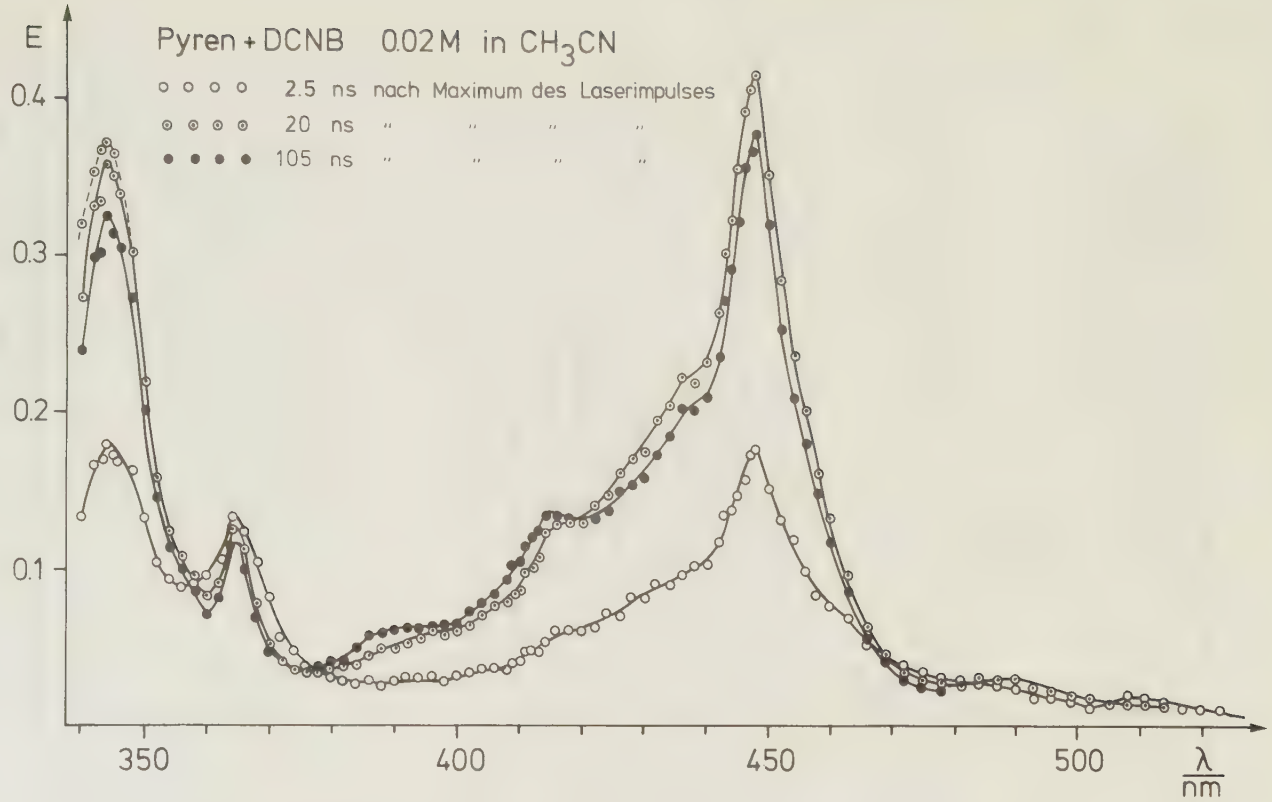


Abb. 29: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py + DCNB in CH_3CN

Absorptionsbande von $DCNB^-$ bei 344 nm wurde der Durchbleicheffekt näherungsweise berücksichtigt (gestrichelt gezeichnete Kurve). Diese Bande bleibt jedoch etwas kleiner als diejenige bei 447 nm,* der Vergleich ergab

$$\frac{E^{447}_{max}}{E^{344}_{max}} = 1.12$$

(dieses Verhältnis ging in die Berechnung der Extinktionskoeffizienten bei 344 nm ein und ergab dort $\varepsilon^{344}_{Py^+} + \varepsilon^{344}_{DCNB^-} = 4.6 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$, s. Fußnote auf Seite 71.)

Bei etwa 414 nm ist nun eine schwache Absorption zu erkennen, die von inzwischen gebildeten Triplettmolekülen hervorgerufen wird (das Maximum der T-T-Absorption bei 412 nm wird durch den Anstieg des Py^+-Spektrums in diesem Bereich zu längeren Wellenlängen hin verschoben). Die Differenz zwischen der gemessenen Kurve und dem Ionenspektrum, die Triplettextinktion E_T, beträgt $E_T \approx 0.015$ und entspricht damit einer Triplettkonzentration von $c_T \approx 1.9 \cdot 10^{-6}$ M. Berechnet man andererseits den Aufbau der durch homogene Ionenrekombination gebildeten Triplettmoleküle in diesem Zeitbereich durch Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{dc_T}{dt} = k_r^T\, c_i^2 - k_a\, c_T^2 \qquad (27)$$

($k_r^T \approx k_r^i$: Geschwindigkeitskonstante für die Triplettbildung bei homogener Ionenrekombination (s.u.)), so findet man, daß nicht die gesamte zum Zeitpunkt des 2. Spektrums vorhandene Triplettkonzentration auf diese Weise entstanden sein kann.

---

* Die Tatsache, daß im 1. Spektrum umgekehrt die Bande bei 447 nm kleiner ist, beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf einer minimalen Verschiebung des Meßzeitpunktes, wogegen die Maxima relativ unempfindlich sind.

Abb. 30: Kurve 1: Berechnete Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit durch Lösung von (23)

Kurve 2: Berechnete Konzentration der durch homogene Ionenrekombination gebildeten Triplettmoleküle durch Lösung von (27)

Parameter: $c^{(o)}_{S_1\,max} = 2.7 \cdot 10^{-5}$ M, $k^i_r = 4.1 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ $k^T_r = 3.9 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$, $k_a = 1.0 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$

Die Rechnung ergab, daß in diesem Experiment zum Zeitpunkt des Ionenmaximums nur eine Konzentration an Triplettmolekülen von $c_T \approx 5 \cdot 10^{-7}$ M durch homogene Ionenrekombination gebildet worden sein kann. Die Differenz von $c_T \approx 1.4 \cdot 10^{-6}$ M entspricht etwa 5% der ursprünglich angeregten Konzentration an angeregten Singlettmolekülen. Sie taucht auch im 3. Spektrum der Abb. 29, aufgenommen 105 ns nach dem Maximum des Laserimpulses, wieder auf. Der Triplettextinktion von $E_T \approx 0.033$ entspricht eine Konzentration von $c_T \approx 4.2 \cdot 10^{-6}$ M, wovon $c_T \approx 2.7 \cdot 10^{-6}$ M durch homogene Ionenrekombination entstanden

sind (Abb. 30). Die Ionenkonzentration ist entsprechend auf etwa 90% ihres Maximalwertes abgefallen.

Eine Entscheidung, durch welchen Mechanismus die wenigen "schnellen" Triplettmoleküle zu Anfang gebildet worden sind, läßt sich hier noch nicht treffen. Weitere Experimente mit anderen Löschern oder in anderen Lösungsmitteln müssen insbesondere die Frage klären, ob die Ionen (mit einer kurzen Trennung) notwendige Vorläufer der schnellen Tripletts sind (Brocklehurst) oder aber zu deren Bildung nicht benötigt werden (Ottolenghi).

Für die Bestimmung des Triplettsignals bei 412 nm und der Ionensignale bei 344 nm bzw. 447 nm in einem größeren Zeitbereich wurden Signale bei diesen Wellenlängen mit langsamerer Zeitablenkung (200 ns/d, 500 ns/d oder 1 µs/d) aufgenommen und nach dem in Abschnitt 3.4. beschriebenen Verfahren der wechselseitigen Korrektur ausgewertet. In Abb. 31 sind die mit 1 µs/d gemessenen Signale und die entsprechenden Einzelkurven dargestellt.

Dabei wurden die Extinktionskoeffizientenverhältnisse der Ionen $\frac{\varepsilon_i^{412}}{\varepsilon_i^{447}}$ und $\frac{\varepsilon_i^{412}}{\varepsilon_i^{344}}$ den Spektren der Abb. 29 entnommen, die der Triplettmoleküle wurden aus dem Spektrum der Abb. 18d (Pyren in CH_3CN) unter Berücksichtigung der Py^+-Absorption bestimmt:

$$\frac{\varepsilon_i^{412}}{\varepsilon_i^{447}} = 0.26 \qquad \frac{\varepsilon_T^{447}}{\varepsilon_T^{412}} = 0.12 \qquad \frac{\varepsilon_i^{412}}{\varepsilon_i^{344}} = 0.31 \qquad \frac{\varepsilon_T^{344}}{\varepsilon_T^{412}} = 0.10$$

Bei der Auswertung des Abklingens der Ionensignale nach 2. Ordnung durch Auftragen von 1/E gegen die Zeit ergaben sich (bis etwa 8 µs) 2 Geraden mit den Steigungen

$$\tan \alpha = (3.05 \pm 0.1) \cdot 10^6 \ s^{-1} \quad (344 \text{ nm})$$
$$\tan \alpha = (2.6 \pm 0.1) \cdot 10^6 \ s^{-1} \quad (447 \text{ nm})$$

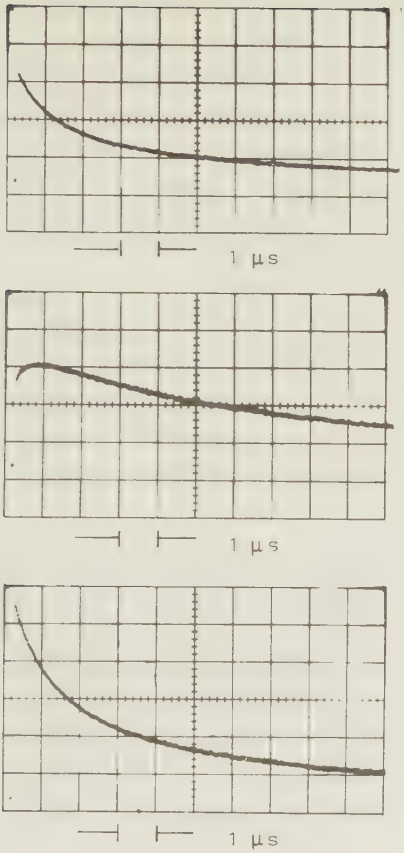
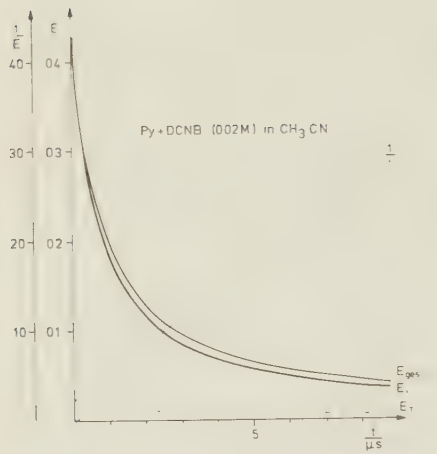
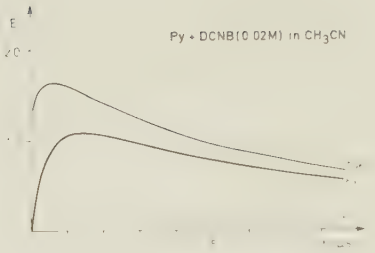


Abb. 31: Absorptionssignale bei der Anregung von Py - DCNB 0.02 M in CH_3CN. Auf Extinktionen umgerechnete Signale s.n.S.

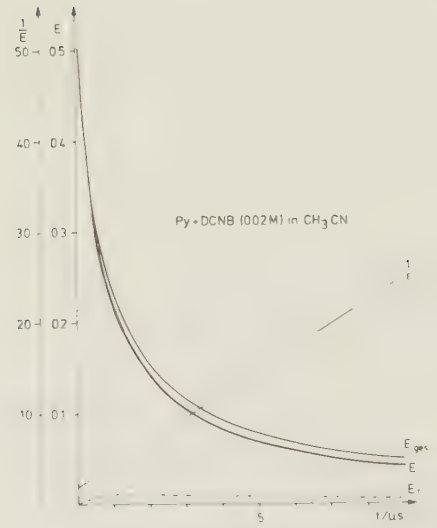
Die Produkte aus Steigung und jeweiliger Maximalextinktion E_{max} waren gleich, nämlich $\tan \alpha \cdot E_{max} = (1.30 \pm 0.04) \cdot 10^6\ s^{-1}$ (344 nm) und $\tan \alpha \cdot E_{max} = (1.31 \pm 0.04) \cdot 10^6\ s^{-1}$ (447 nm), was wiederum bestätigte, daß die beiden Ionenarten in einer gemeinsamen bimolekularen Rekombinationsreaktion verschwinden.



344 nm



412 nm



447 nm

zu Abb. 31:

Bezüglich der Trennung der auf Extinktionen umgerechneten Signale s. Text.

Mit den Extinktionskoeffizienten

$\varepsilon^{344}_{Py^+} + \varepsilon^{344}_{DCNB^-} = 4.6 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ und

$\varepsilon^{447}_{Py^+} + \varepsilon^{447}_{DCNB^-} = 5.2 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$

(mit jeweiligen Unsicherheiten von $\pm\ 0.2 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$) ergab sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu

$k_r^i = (4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ (344 nm) bzw.

$k_r^i = (4.05 \pm 0.3) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ (447 nm)

mit einem Mittelwert von

$$k_r^i = (4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}.$$

Zu einem interessanten Ergebnis kommt man, wenn man diesen Wert für k_r^i mit der von Debye[59] angegebenen Geschwindigkeitskonstanten für die diffusionskontrollierte Reaktion zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen, k_{rec}, vergleicht. Hiernach errechnet sich k_{rec} zu

$$k_{rec} = \frac{4\pi\ N_L\ Z\ a(D_A + D_B)}{1 - e^{-Z}} \qquad (28)$$

Dabei haben die Größen Z, a und D die gleiche Bedeutung wie in Gleichung (26), N_L ist wieder die Loschmidt'sche Zahl.

Mit den im Zusammenhang mit k_{sep} angegebenen Parametern erhält man in Acetonitril

$$k_{rec} = 5.4 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}.$$

Das Verhältnis $\frac{k_r^i}{k_{rec}}$ beträgt demnach

$$\frac{k_r^i}{k_{rec}} = 0.76 \pm 0.06\ .$$

Dieses Ergebnis stimmt gut mit der Erwartung überein, daß die homogene Rekombination der Radikalionen zu Triplettmolekülen mit einer Rekombinationswahrscheinlichkeit von 0.75 verläuft, da 3 von 4 Begegnungen zweier Spezies im Dublettzustand zu einem Gesamttriplettzustand führen. Berücksichtigt man noch die Begegnungen, die zu Singlettionenpaaren führen und mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.25 erfolgen und schließt hieraus erfolgende Übergänge zum Grundzustand sowie zum Triplettzustand ein, so erwartet man insgesamt, daß

$$k_r^i = k_{rec}\,(0.75 + 0.25\,\frac{k_{ig} + k_{iT}^S}{k_{ig} + k_{iT}^S + k_{sep}}) > 0.75\,k_{rec} \qquad (29)$$

$$\text{für}\quad \frac{k_{ig} + k_{iT}^S}{k_{ig} + k_{iT}^S + k_{sep}} > 0$$

Dabei ist noch vorausgesetzt, daß der Übergang eines Triplettionenpaares in den Einzeltriplettzustand (k_{iT}^T) sehr rasch gegenüber der Trennung erfolgt, d.h.

$$\frac{k_{iT}^T}{k_{iT}^T + k_{sep}} \approx 1\ ;$$

die Summe der Geschwindigkeitskonstanten k_{ig} und k_{iT}^S ist mit der oben eingeführten Größe k_{id} identisch. Für den Aufbau der Triplettmoleküle ist nur ein Teil des Ausdrucks (29) maßgeblich, nämlich

$$k_r^T = k_{rec}(0.75 + 0.25\,\frac{k_{iT}^S}{k_{ig} + k_{iT}^S + k_{sep}})\ . \qquad (30)$$

Hier ergibt sich nun über das Verhältnis

$$\frac{k_r^i}{k_r^T} = \frac{0.75 + 0.25\,\dfrac{k_{ig} + k_{iT}^S}{k_{ig} + k_{iT}^S + k_{sep}}}{0.75 + 0.25\,\dfrac{k_{iT}^S}{k_{ig} + k_{iT}^S + k_{sep}}} \qquad (31)$$

eine weitere Möglichkeit, bei bekanntem k_r^T den Anteil $\frac{k_{ig} + k_{iT}^S}{k_{ig} + k_{iT}^S + k_{sep}}$ der Singlettionenpaare zu bestimmen, die in Konkurrenz zur Trennung in Grund- und Triplettzustand übergehen.

Das Triplettsignal ist einer direkten Auswertung jedoch nicht zugänglich, da es durch die gleichzeitig verlaufenden Prozesse der Erzeugung und Löschung der Triplettmoleküle bestimmt wird. So erlaubt es die Auswertung des Abklingens bei langen Zeiten (2 µs/d) nur, eine untere Grenze für die hier wirksame Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen. Bei der Auftragung von 1/E gegen t ergab sich näherungsweise eine Gerade mit der Steigung

$$\tan \alpha = 1.6 \cdot 10^6 \ s^{-1},$$

die einer Geschwindigkeitskonstanten von

$$k = 1.3 \cdot 10^{10} \ M^{-1} \ s^{-1}$$

entspricht. Diese ist (trotz der Verlangsamung des Abklingens durch Nachlieferung von Triplettmolekülen durch Ionenrekombination) schon deutlich größer als die Geschwindigkeitskonstante für die T-T-Annihilation in CH_3CN, $k_a = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{10} \ M^{-1} \ s^{-1}$, woraus geschlossen werden muß, daß eine weitere Löschung für die Triplettmoleküle existiert. Nach Vorschlägen von Hoytink[69] und Messungen von Faulkner und Bard[70] sowie Szwarc[71] bietet sich die Löschung durch die Radikalionen infolge Elektronenübertragung an:

$$^3Py^* + DCNB^{\cdot -} \longrightarrow {}^2Py^{\cdot -} + {}^1DCNB \longrightarrow {}^1Py + DCNB^{\cdot -} \qquad (32a)$$

$$^3Py^* + {}^2Py^{\cdot +} \longrightarrow {}^2Py^{\cdot +} + {}^1Py \qquad (32b)$$

Die Abnahme der freien Enthalpie, ΔG, ist in beiden Fällen

genügend groß

$$\Delta G = - \Delta E_{o,o}(^3Py^*) = - 2.09 \text{ eV}$$

um die Reaktionen diffusionsbestimmt ablaufen zu lassen. Die Konzentration der Ionen bleibt unverändert, ihr Abklingen wird nicht beeinflußt.

Mit den Parametern c_{imax}, k_r^i, k_r^T, k_a sowie einer (summarischen) Geschwindigkeitskonstanten für die Löschung der Triplettmoleküle, $k_{Q+T} + k_{Q-T}$, wurde die Differentialgleichung für die Triplettkonzentration

$$\frac{dc_T}{dt} = k_r^T c_i^2 - k_a c_T^2 - (k_{Q+T} + k_{Q-T}) c_T c_i \qquad (33a)$$

mit

$$c_i = \frac{c_{imax}}{1 + k_r^i c_{imax} t} \qquad (33b)$$

numerisch gelöst. (Der Anstieg der Ionenkonzentration im Nanosekundenbereich wurde in dieser Rechnung, die einen Zeitbereich von ~ 10 µs umfaßte, als sprungartig angesehen.) Die Ergebnisse für

$$c_{imax} = 3.25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$
$$k_r^i = 4.1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$k_r^T = 3.9 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$k_a = 1.0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

und

$$k_{Q+T} + k_{Q-T} = \begin{cases} 1.2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} & \text{(Kurve 1)} \\ 1.6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} & \text{(Kurve 2)} \\ 2.0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} & \text{(Kurve 3)} \end{cases}$$

sind in Abb. 32 dargestellt.

Beim Vergleich der gerechneten Kurven mit dem (auf Konzentrationswerte umgerechneten) Triplettsignal der Abb. 31

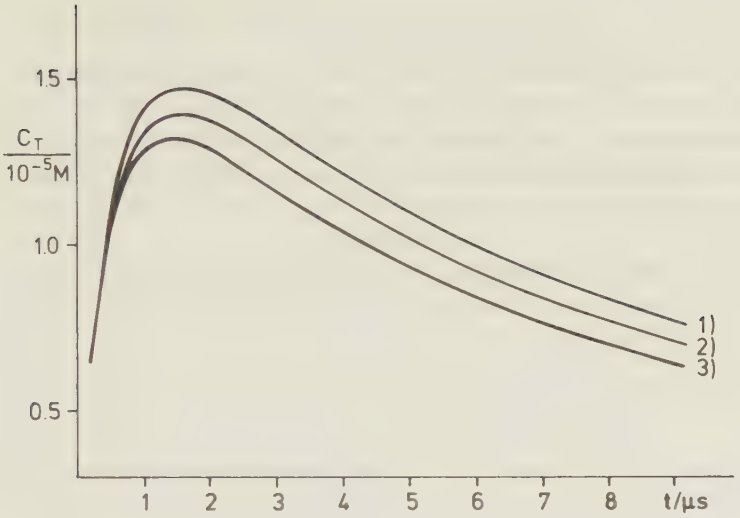


Abb. 32: Berechnete Triplettkurven zum Signal bei 412 nm der Abb. 31 (nähere Angaben s. Text)

ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung, wenn neben den festen Parametern c_{imax}, k_r^i und k_a für $k_{Q^+T} + k_{Q^-T}$ und k_r^T Werte von

$$k_{Q^+T} + k_{Q^-T} = 1.6 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1} \quad \text{(Kurve 2)}$$

und

$$k_r^T = 3.9 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

gewählt wurden.

Aus (31) folgt dann mit $k_r^i = 4.1 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ und $\frac{k_r^i}{k_r^T} = 1.05$:

$$\frac{k_{ig} + k_{iT}^S}{k_{ig} + k_{iT}^S + k_{sep}} = 0.15 + 1.05\ \frac{k_{iT}^S}{k_{ig} + k_{iT}^S + k_{sep}}$$

Der Ausdruck $\frac{k^S_{iT}}{k_{ig} + k^S_{iT} + k_{sep}}$ besitzt etwa den Wert 0.05, da zum Zeitpunkt des Ionenmaximums, d.h. als die Löschung von $^1Py^*$ unter Bildung von Singlettionenpaaren praktisch abgeschlossen war, ca. 5% der ursprünglich in den ersten Singlettzustand angeregten und gelöschten Moleküle im Triplettzustand gefunden wurden.

Somit folgt für den gesamten in Grund- und Triplettzustand übergehenden Anteil der Singlettionenpaare

$$\frac{k_{ig} + k^S_{iT}}{k_{ig} + k^S_{iT} + k_{sep}} \approx 0.20$$

bzw. für den Übergang in den Grundzustand:

$$\frac{k_{ig}}{k_{ig} + k^S_{iT} + k_{sep}} \approx 0.15 \ .$$

Für die betreffenden Geschwindigkeitskonstanten erhält man mit $k_{sep}(CH_3CN) \approx 7 \cdot 10^9 \ s^{-1}$

$$k_{ig} + k^S_{iT} \approx 1.75 \cdot 10^9 \ s^{-1}$$

und mit $\frac{k_{ig}}{k^S_{iT}} = 3$ folgt

$$k_{ig} \approx 1.3 \cdot 10^9 \ s^{-1}$$

$$k^S_{iT} \approx 0.45 \cdot 10^9 \ s^{-1}$$

Der Wert für die Summe beider Geschwindigkeitskonstanten (k_{id}) ist etwas größer als oben angegeben (s.S. 71), stimmt jedoch besser mit einer weiteren Abschätzung überein, die weiter unten angegeben ist (s.S. 94), sodaß für weitere Überlegungen von einem Anteil an separierten Ionen von

$$\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}} \approx 0.80$$

ausgegangen wurde.

Pyren - TCNB

Die Zugabe von TCNB in einer Konzentration von 0.02 M führte ebenso wie die Verwendung von DCNB zu einer fast vollständigen Löschung der Pyrenfluoreszenz in CH_3CN. Beim Vergleich der Absorptionssignale stellten sich jedoch beträchtliche Unterschiede heraus: Zwar erscheint auch hier bei 447 nm die Absorption des Py^+-Radikalkations als schnelle Stufe mit anschließendem sofortigen Abklingen (Abb. 33b),

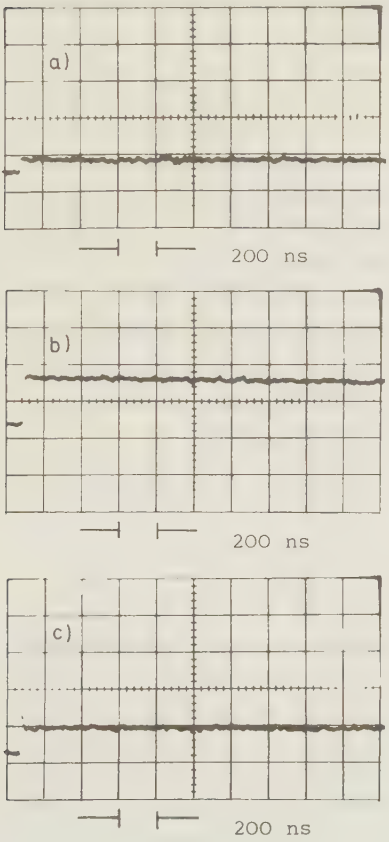


Abb. 33: Absorptionssignale im System Py - TCNB nach Laseranregung

doch ist die Ausbeute an Ionen offensichtlich viel geringer. Die Absorption des Radikalanions $TCNB^-$ besitzt nach Nagakura[66] ein Maximum bei etwa 465 nm, hier ist ebenfalls nur ein Signal geringer Größe zu finden (Abb. 33c). Das Signal bei 412 nm (Abb. 33a) zeigt im Gegensatz zum Ergebnis im System Py - DCNB keine Spur eines "growing-in", ganz offensichtlich werden keine verzögerten Triplettmoleküle gebildet. Das unterschiedliche Verhalten wird sofort verständlich, wenn man die energetische Lage des Ionenpaares ($Py^+ \ldots TCNB^-$) mit der Energie des niedrigsten Triplettzustandes von Py vergleicht:

$$E\ (Py^+ \ldots TCNB^-) = 1.83\ eV$$
$$E\ (^3Py^*) = 2.09\ eV$$

Dieser Vergleich macht klar, daß im vorliegenden System eine vom Ionenpaar ausgehende Reaktion garnicht zum Triplettzustand von Pyren (und auch nicht von TCNB) führen kann.

Die geringe Ausbeute an (freien) Ionen läßt sich durch eine Zunahme der die Ionenpaare schnell desaktivierenden Prozesse erklären. Der Vergleich mit dem entsprechenden Signal des Systems Py - DCNB ergab, daß

$$\frac{E^{447}_{Py\ -\ TCNB}}{E^{447}_{Py\ -\ DCNB}} = 0.14$$

woraus mit den Extinktionskoeffizienten

$$\varepsilon^{447}_{Py^+} + \varepsilon^{447}_{DCNB^-} = 5.1 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$$

und $$\varepsilon^{447}_{Py^+} + \varepsilon^{447}_{TCNB^-} \approx 5.5 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}\ *$$

---

* Das von Nagakura[66] angegebene Absorptionsspektrum von $TCNB^-$ enthielt keine Angaben über absolute Werte der Extraktionskoeffizienten. Die relative Höhe der Banden läßt jedoch vermuten, daß $\varepsilon^{447}_{TCNB^-}$ etwas größer als $\varepsilon^{447}_{DCNB^-}$ ist.

ein Verhältnis der maximalen Ionenkonzentrationen von

$$\frac{c_{i_{max}}\ (Py - TCNB)}{c_{i_{max}}\ (Py - DCNB)} = 0.15$$

folgt. Ausgedrückt in den zuständigen Reaktionskonstanten gilt daher

$$\frac{\left(\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}}\right)\ Py - TCNB}{\left(\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}}\right)\ Py - DCNB} = 0.15$$

und mit

$$\left(\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}}\right)_{Py - DCNB} \approx 0.8 \quad :$$

$$\left(\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}}\right)_{Py - TCNB} = 0.12$$

Daraus ergibt sich schließlich

$$\left(\frac{k_{id}}{k_{sep}}\right)_{Py - TCNB} \approx 7.3$$

d.h. mit $k_{sep} = 7 \cdot 10^9\ s^{-1}$:

$$(k_{id})_{Py - TCNB} \approx 5 \cdot 10^{10}\ s^{-1}$$

Diese Reaktionskonstante für die schnelle Desaktivierung des (Singlett-)Ionenpaars ist ausschließlich einem verstärkten Übergang in den (Singlett-)Grundzustand (k_{ig}) zuzuschreiben, da keine entsprechende schnelle Triplettbildung beobachtet werden konnte. Weder ließ sich im Absorptionsspektrum eine Abhängigkeit der Stufe vom Triplettspektrum feststellen noch gab das Extinktionsverhältnis

$$\frac{E^{412}_{max}}{E^{447}_{max}} = 0.20$$

einen Hinweis auf eine Triplettabsorption. Der verstärkte Übergang in den Grundzustand gegenüber dem Ionenpaar (Py^+ ... $DCNB^-$) läßt sich vor allen Dingen mit dem geringeren Energieabstand dorthin erklären.

Vom Abklingen des Ionensignals durch homogene bimolekulare Rekombination zum Grundzustand erwartet man nun, daß es wegen der geringeren Rekombinationswahrscheinlichkeit langsamer verläuft als in einem System mit dazwischen liegendem Triplettzustand.

Aus Gleichung (29) folgt ein theoretischer Wert für k_r^i von

$$k_r^i = k_{rec} \cdot 0.25 \cdot \frac{k_{ig}}{k_{ig} + k_{sep}} \approx 1.2 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1},$$

im Experiment wurde jedoch (mit $\varepsilon^{477}_{Py^+} + \varepsilon^{447}_{TCNB^-} = 5.5 \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$) ein höherer Wert von

$$k_r^i = (2.6 \pm 0.4)\ 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

gefunden, offensichtlich laufen noch weitere Reaktionen ab.

DEA - DCNB

DCNB in geringer Konzentration

Eine etwa gleich große Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination zum Grundzustand, wie sie im System Py - TCNB erwartet wurde, hat man in einem System zu erwarten, in dem das Ionenpaar im Triplettzustand erzeugt werden kann und dieser Zustand energetisch unter den Triplettzuständen der

beiden beteiligten Partner liegt. Die Erhaltung des Spins verbietet dann nämlich einen direkten Übergang in den Grundzustand, so daß die Ionen zunächst auseinanderdiffundieren müssen, um anschließend mit Partnern mit zufällig richtigem Spin (Wahrscheinlichkeit 1/4) zu rekombinieren.

Ist außerdem eines der beiden vorkommenden Ionen Py^+ oder $DCNB^-$, so eröffnet sich eine zusätzliche Möglichkeit, den Anteil der schnellen Desaktivierung des (Singlett-)Ionenpaars ($Py^+ \ldots DCNB^-$) abzuschätzen.

Ein geeignetes System dieser Art ist DEA-DCNB, wobei DEA den anzuregenden Partner darstellt ($\varepsilon_{DEA}^{337.1}(CH_3CN) \approx 16.5 M^{-1}cm^{-1}$) und die Konzentration an DCNB so gewählt wird, daß der angeregte kurzlebige Singlettzustand von DEA praktisch nicht, der langlebige Triplettzustand praktisch vollständig gelöscht wird. Eine Konzentration von $c_{DCNB} = 10^{-3}$ M erfüllt diese Forderung, mit $\tau_o^{DEA} = 4$ ns [72] folgt für die gelöschte Singlettlebensdauer

$$\tau = \frac{\tau_o}{1 + k_Q c_{DCNB} \tau_o} = 3.8 \text{ ns}$$

bzw. für das Verhältnis von gelöschter zu ungelöschter Lebensdauer

$$\frac{\tau}{\tau_o} \approx 0.95 .$$

Angeregte DEA-Moleküle gehen mit

$$\phi_{isc} \cdot \frac{\tau}{\tau_o} \approx 0.9 \cdot 0.95 \approx 0.85$$ [73]

in den Triplettzustand, in dem 2 Löschreaktionen stattfinden:

1. Elektronenübertragung auf DCNB-Moleküle, wobei sofort das Ionenpaar im Triplettzustand entsteht
2. Triplett-Triplett-Energieübertragung auf DCNB-Moleküle

($E(^3DCNB^*) = 3.17$ eV < $E(^3DEA^*) = 3.33$ eV) mit anschließender Elektronenübertragung.

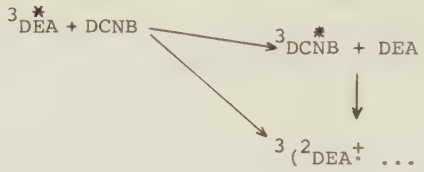


Abb. 34a zeigt diesen Ionenaufbau bei 344 nm, dem Maximum der $DCNB^-$-Absorption (die Emissionsnadel zu Beginn rührt von der Fluoreszenz des DEA her).

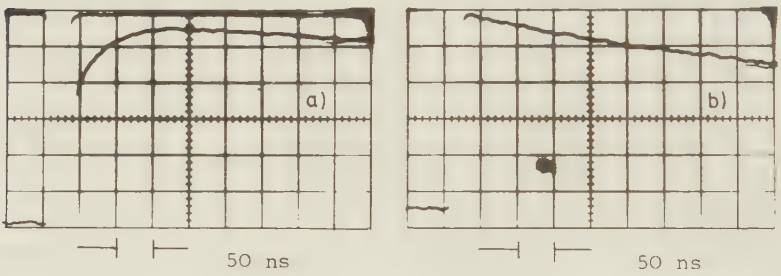


Abb. 34: Absorptionssignale bei 344 nm
a) DEA - DCNB 10^{-3} M, 10 m V/d, V_o = 76 mV
b) Py - DCNB $2 \cdot 10^{-2}$ M, 10 m V/d, V_o = 80 mV

Dem Ionenaufbau ist die (geringe) Absorption von $^3DEA^*$ unterlagert.* Diese verschwindet jedoch mit einer Lebensdauer von $\tau_T \approx 200$ ns, sodaß sich die Geschwindigkeitskonstante k_r^i ohne Schwierigkeiten aus dem Abklingen des Ionensignals gewinnen läßt. Die Auswertung eines mit 2 µs/d aufgenommenen Signals nach 2. Ordnung ergab eine Gerade mit der Steigung von

---

* Eine ungelöschte DEA-Probe ergab hier eine Extinktion von $E^{344}_{^3DEA^*} = 0.075$

$$\tan \alpha = (1.0 \pm 0.05) \cdot 10^6 \ s^{-1}$$

und mit $\varepsilon^{344}_{DCNB^-} + \varepsilon^{344}_{DEA^+} = 4.2 \cdot 10^4 \ M^{-1} \ cm^{-1}$* folgte daraus

$$k_r^i = (1.25 \pm 0.2) \cdot 10^{10} \ M^{-1} \ s^{-1}$$

in guter Übereinstimmung mit der oben angeführten Erwartung.

Der Abb. 34a kann man eine Maximalextinktion von

$$E^{344}_{max} = 0.52$$

entnehmen. Unter Berücksichtigung der zu diesem Zeitpunkt noch vorhandenen $^3DEA^*$-Absorption von etwa $E^{344}_{^3DEA^*max}/\tau_T \approx 0.03$ entspricht diese Extinktion einer Ionenkonzentration von

$$c_{imax} \approx 3.9 \cdot 10^{-5} M \quad (\varepsilon^{344}_{DEA^+} + \varepsilon^{344}_{DCNB^-} = 4.2 \cdot 10^4 \ M^{-1} \ cm^{-1})$$

Vernachlässigt man die bis zum Zeitpunkt des Maximums durch Rekombination verlorengegangenen Ionen, so wäre bei völliger Überführung der primär angeregten DEA-Moleküle in Ionen eine Konzentration von

$$c^{(o)}_{imax} = \frac{c_{imax}}{\phi_{isc} \cdot \frac{\tau}{\tau_o}} \approx 4.6 \cdot 10^{-5} \ M$$

gebildet worden.

Das vergleichbare Signal des Systems Py - DCNB (Abb. 34 b) besitzt eine Maximalextinktion von

$$E^{344}_{max} = 0.49 \ ,$$

---

* Der Extinktionskoeffizient von DEA^+ wurde mit $\varepsilon^{344}_{DEA^+} = 0.3 \cdot 10^4 \ M^{-1} \ cm^{-1}$ angenommen.

sodaß hier eine maximale Ionenkonzentration von

$$c_{i_{max}} = 3.55 \cdot 10^{-5}\ M \quad (\varepsilon^{344}_{Py^+} + \varepsilon^{344}_{DCNB^-} = 4.6 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1})$$

vorliegt.
Unter der Voraussetzung, daß im System DEA - DCNB keine (Triplett-)Ionenpaare direkt in den Grundzustand übergegangen sind, gibt das Verhältnis

$$\frac{c_{i_{max}}(Py - DCNB)}{c^{(o)}_{i_{max}}(DEA - DCNB)} \approx 0.77$$

in brauchbarer Übereinstimmung mit der auf Seite 86 aufgeführten Abschätzung den Anteil $\frac{k_{sep}}{k_{sep}+k_{id}}$ der Ionenpaare im System Py - DCNB wieder, die in Konkurrenz zu den übrigen Desaktivierungsprozessen in die freien Ionen getrennt wurden.

Neben dieser Abschätzung erlaubt es das System DEA - DCNB 10^{-3} M außerdem, das (für spätere Experimente wichtige) gemeinsame Absorptionsspektrum von DEA^+ und $DCNB^-$ aufzunehmen. Zu diesem Zweck wurden die Absorptionssignale der Probe im Bereich von λ = 340 nm bis λ = 500 nm in Schritten von $\Delta\lambda$ = 2 nm aufgenommen und nach 2 Zeiten, nämlich 50 ns und 175 ns nach dem Maximum des Laserimpulses bezüglich ihrer Extinktion ausgewertet (Abb. 35). Während das zum früheren Zeitpunkt aufgenommene Spektrum noch die Absorption von $^3DEA^*$ (und evtl. $^3DCNB^*$) enthält, ist diese im späteren Spektrum weitgehend (auf ca. ein Drittel) abgeklungen, so daß die Absorptionsbanden von $DCNB^-$ (344 nm, 430 nm)[66] und DEA^+ (470 nm)[74] deutlich hervortreten.

Die dritte, meist zuunterst verlaufende Kurve der Abb. 35 zeigt ein (in der Höhe nicht vergleichbares) T-T-Spektrum von DEA, wie es kurz nach dem Maximum der $^3DEA^*$-Absorption aufgenommen wurde. Es verläuft im dargestellten Bereich

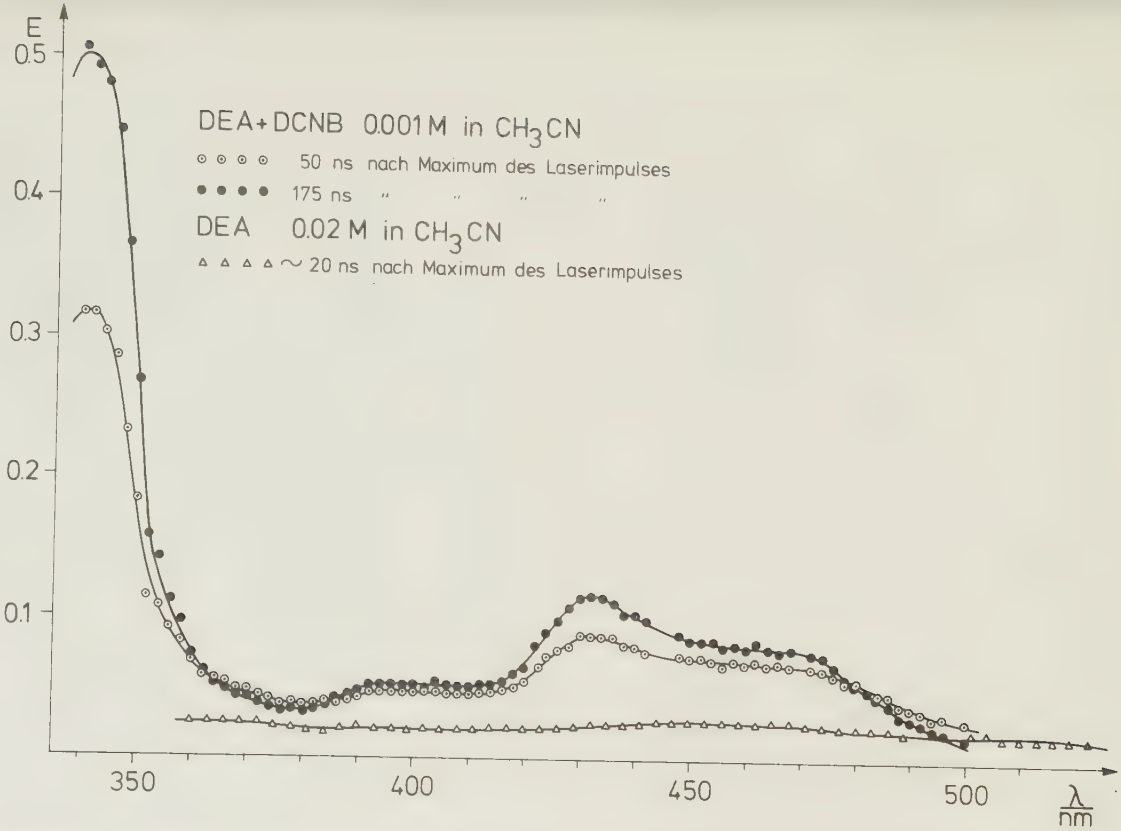


Abb. 35: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von DEA + DCNB in CH_3CN; T-T-Absorptionsspektrum von DEA in CH_3CN

von 360 nm bis 520 nm nahezu horizontal mit einem flachen Maximum zwischen etwa 430 nm und 480 nm (ein von Cadogan und Albrecht angegebenes ^{3}DMA-Absorptionsspektrum[75] zeigt dagegen etwas Struktur um 450 nm, vermutlich, weil es bei 77 K aufgenommen wurde).

DCNB in hoher Konzentration

Die Erhöhung der Konzentration von DCNB im System DEA - DCNB in Acetonitril hat zur Folge, daß in zunehmendem Maße auch der angeregte Singlettzustand von DEA durch Elektronenübertragung gelöscht wird, man erhält daher einen erhöhten Anteil an Singlettionenpaaren. Diese können nun, ohne erst auseinanderdiffundieren zu müssen, in den (Singlett-)Grundzustand übergehen. Für den Fall, daß dieser Übergang wieder mit einer hohen Geschwindigkeitskonstanten der Größenordnung

$$k_{ig} \approx 5 \cdot 10^{10}\ s^{-1}$$

verläuft, erwartet man eine Abnahme der Ausbeute an freien Ionen mit steigender DCNB-Konzentration.

Tatsächlich wurde ein solches Verhalten gefunden, im System DEA - DCNB mit $c_{DCNB} = 0.14$ M (Sättigungskonzentration in CH_3CN) ergab sich eine Ionenausbeute von nur noch ca. 30%, verglichen mit der Ausbeute im System DEA - DCNB 10^{-3} M. Quantitativ läßt sich diese Abnahme jedoch noch nicht beschreiben, da bei dieser hohen DCNB-Konzentration schon eine ausgeprägte Grundzustandskomplexbildung zu beobachten war; die Absorption der ungebundenen DEA- und DCNB-Moleküle wurde dabei weitgehend durch die sich bis weit in den sichtbaren Bereich erstreckende Komplexabsorption ersetzt. Bei weiterführenden Versuchen mit dem System DEA - DCNB wären daher DCNB-Konzentrationen zu wählen, bei denen einerseits schon eine deutliche Löschung des angeregten Singlettzustandes eintritt, andererseits aber die Bildung von

Grundzustandskomplexen noch vernachlässigbar ist. Mögliche Werte dürften bei 10^{-2} M für c_{DCNB} liegen.

3.5.2. Löschung durch Elektronendonatoren (D)

Die in diesen Experimenten verwendeten Elektronendonatoren sind in Abschnitt 3.1. aufgeführt. Sie umfaßten sowohl aromatische als auch aliphatische Amine.

Einige dieser Substanzen waren bereits bei früheren Löschexperimenten benutzt worden,[1)2)24)25)] von den übrigen konnte aufgrund anderer Experimente zumindest erwartet werden, daß sie relativ stabile Radikalkationen bilden würden.[49)]

Py - DEA, - DMA, - 3,5 DMDMA

Die Fluoreszenzlöschung von Pyren mit DEA wurde ebenso wie im Fall von DCNB mit steigender Konzentration an DEA (c_{DEA} = 2 · 10^{-4}, 2 · 10^{-3}, 2 · 10^{-2} M) durchgeführt. Die Abnahme der stationär gemessenen Fluoreszenz sowie der Lebensdauer erfolgte in ganz ähnlicher Weise wie dort und führte zu einer im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich großen Geschwindigkeitskonstanten der Löschreaktion von

$$k_Q = (1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

Die Verhältnisse gegenüber DCNB wurden lediglich etwas durch die Tatsache verändert, daß DEA wegen seines nicht vernachlässigbaren Extinktionskoeffizienten bei 337.1 nm, $\varepsilon_{DEA}^{337.1}(CH_3CN) \approx 16.5\ M^{-1}\ cm^{-1}$, bei der Konzentration von 2 · 10^{-2} M die optische Dichte der Probe bei der Laserwellenlänge um etwa 0.03 cm^{-1} erhöht und damit gleichzeitig einen Teil des Anregungslichtes absorbiert.*

* Die Konzentration von angeregtem Pyren im Meßbereich wird dadurch um ~ 6% gegenüber einer Probe ohne DEA herabgesetzt.

Da praktisch keine Löschung angeregter DEA-Moleküle erfolgt, fluoreszieren diese einerseits, andererseits gehen sie mit $\phi_{isc} = 0.9$ [73] in den Triplettzustand über. In Absorptionsexperimenten hat man daher stets die Absorption von $^3DEA^*$, dessen Spektrum als im interessierenden Bereich unstrukturiert gefunden wurde (Abb. 35), zu erwarten. Eine verzögerte Ionenbildung infolge Löschung von $^3DEA^*$ durch Pyren ist zwar prinzipiell möglich, kann hier jedoch wegen der geringen beteiligten Konzentrationen vernachlässigt werden.

In Abb. 36 ist das Spektrum des Radikalanions Py^- [65] dargestellt, für DEA^+ kann man dem Spektrum der Abb. 35 ($DCNB^-$, DEA^+) mit einiger Sicherheit nur den Bereich $\lambda > 450$ nm entnehmen und den Extinktionskoeffizienten mit $\varepsilon^{470}_{DEA^+(CH_3CN)} \approx 6.5 \cdot 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1}$ angeben. (Das von Shida und Hamill[74] veröffentlichte DEA^+-Spektrum entstand in CCl_4 bei 77 K und enthält keine Angaben über Extinktionskoeffizienten, ebenso wie das von Cadogan und Albrecht[75] gemessene DMA^+-Spektrum.)

Abb. 37 zeigt Signale bei 492 nm, dem Maximum der Py^--Absorption.

Wieder erkennt man, wie mit zunehmender Löschung der Aufbau der Ionen rascher erfolgt und ihre Ausbeute ansteigt. Im Unterschied zum System Py - DCNB nahm die Signalhöhe bei Löschung mit $c_{DEA} = 2 \cdot 10^{-2}$ M gegenüber der bei Löschung mit $c_{DEA} = 2 \cdot 10^{-3}$ M stärker zu, als man aus den gerechneten Kurven erwarten würde, nämlich um 23% statt etwa 17%; außerdem erfolgte der Anstieg schneller als berechnet. Beide Effekte könnten auf die oben erwähnte Absorption durch $^3DEA^*$ zurückzuführen sein.

Ein direkter Vergleich der Signale bei 447 nm (Py^+, $DCNB^-$) und 492 nm (Py^-, DEA^+, $^3DEA^*$) ergab eine praktisch gleiche Extinktion, woraus bei etwa gleichen Extinktionskoeffizienten

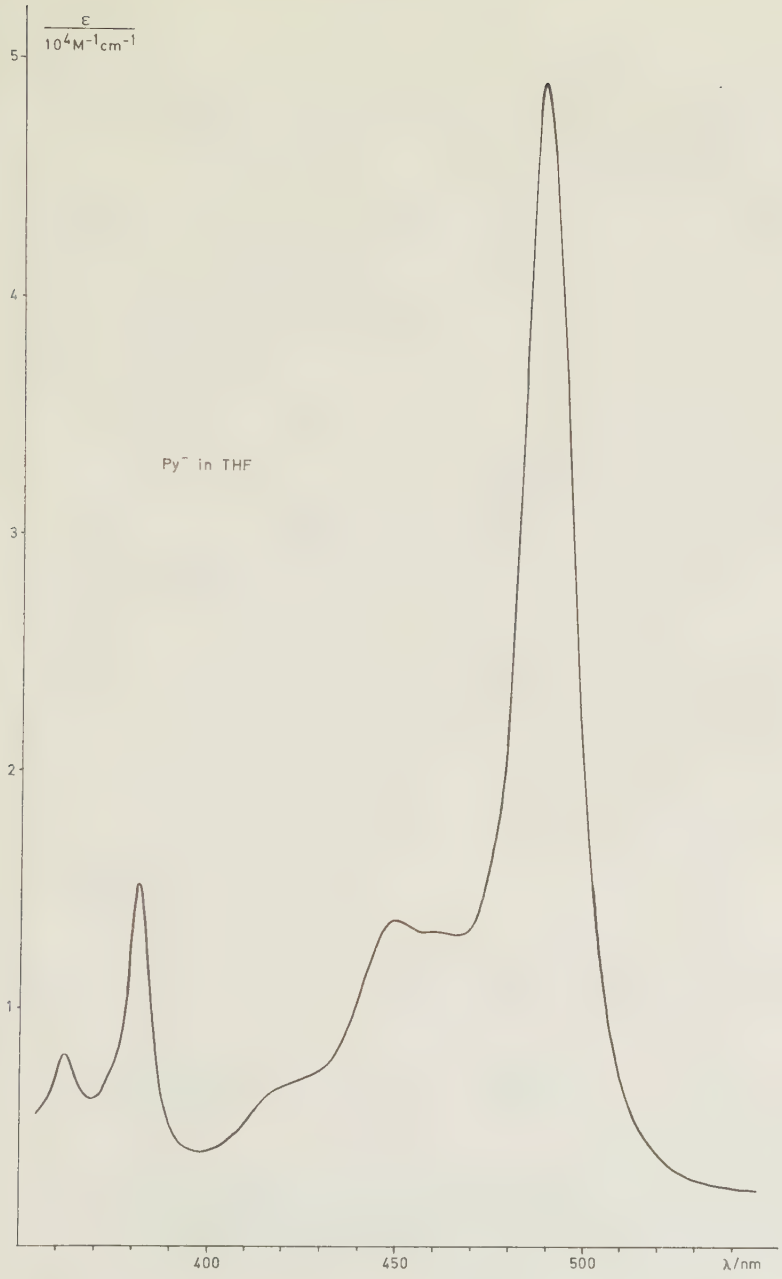
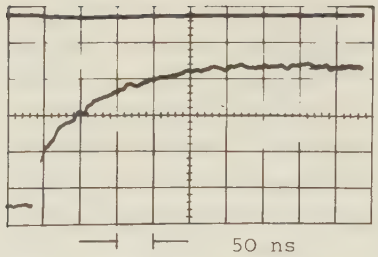
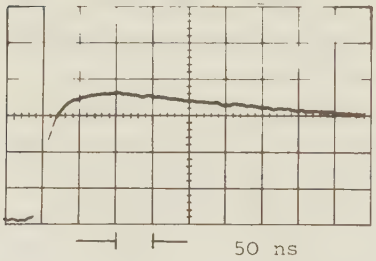


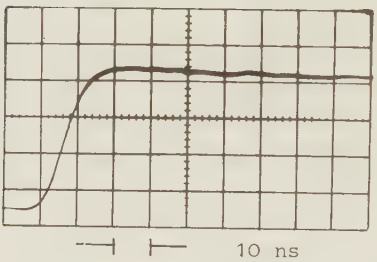
Abb. 36: Absorptionsspektrum von Py^- in THF



$c_Q = 2 \cdot 10^{-4}$ M
10 mV/d
V_O = 119 mV



$c_Q = 2 \cdot 10^{-3}$ M
20 mV/d
V_O = 124 mV

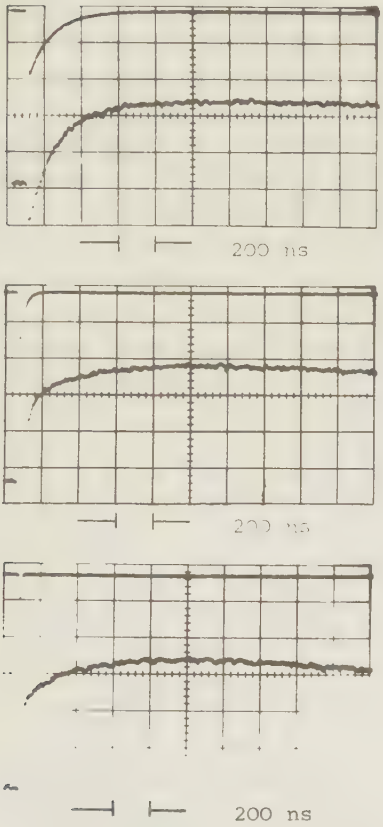


$c_Q = 2 \cdot 10^{-2}$
20 mV/d
V_O = 122 mV

Abb. 37: Absorptionssignale bei 492 nm in den Systemen Py - DEA nach Laseranregung

der Ionen auf eine zumindest annähernd gleiche Ionenausbeute geschlossen werden kann (die zusätzliche $^3DEA^*$-Bildung im System Py - DEA erfolgt auf Kosten einer um ca. 6% geringeren Ionenbildung). Man kann also davon ausgehen, daß auch bei der Löschung von $^1Py^*$ mit DEA 80% oder mehr der angeregten und gelöschten Singlettmoleküle als getrennte Ionen erscheinen.

Abb. 38 zeigt die Entwicklung der Signale bei 412 nm mit zunehmender Löschung:



$c_Q = 2 \cdot 10^{-4}$ M
10 mV/d
V_O = 124 mV

$c_Q = 2 \cdot 10^{-3}$ M
10 mV/d
V_O = 124 mV

$c_Q = 2 \cdot 10^{-2}$ M
10 mV/d
V_O = 119 mV

Abb. 38: Absorptionssignale bei 412 nm in den Systemen Py - DEA

Das "growing-in" der verzögert durch homogene Ionenrekombination gebildeten Triplettmoleküle erscheint hier noch deutlicher als im System Py - DCNB, der Grund liegt im kleineren Anteil der Ionenabsorption am Gesamtsignal.

Wieder wurde durch Aufnahme von Zwischenproduktspektren zu 3 verschiedenen Zeitpunkten der Frage nachgegangen, wann und in welchem Maße "schnelle" Triplettmoleküle $^3Py^*$ erschienen. Abb. 39 zeigt die 3 gemessenen Spektren des Systems Py - DEA $2 \cdot 10^{-2}$ M. Deutlich sind, je nach Zeitpunkt der Aufnahme des Spektrums, die bekannten S-S-Absorptionen sowie die Banden der Ionen und der Triplettmoleküle wiederzufinden. Die Betrachtung der Spektren bei 412 nm macht deutlich, daß zum frühesten Meßzeitpunkt praktisch keine, im 2. Spektrum schon eine deutliche und im letzten Spektrum eine ausgeprägte Triplettabsorption vorhanden ist. Auch hier kann die zum Zeitpunkt des Maximums der Ionenabsorption (18 ns nach Maximum des Laserimpulses) vorhandene Triplettkonzentration von etwa $1.8 \cdot 10^{-6}$ M nicht allein durch homogene Ionenrekombination und verbliebenem ISC erklärt werden, mit den Parametern

$$c_{S_{max}}^{(o)} = 3.15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$k_Q = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r^i = 4.2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r^T = 4.0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

errechnet sich für diesen Zeitpunkt lediglich eine Konzentration von $c_T \approx 6 \cdot 10^{-7}$ M. Entsprechend ist auch die experimentell nach 105 ns gefundene Triplettkonzentration von $c_T \approx 6 \cdot 10^{-6}$ M größer als die allein nach homogener Ionenrekombination erwartete Konzentration von $c_T \approx 4 \cdot 10^{-6}$ M.

Das für die Trennung der Gesamtsignale wichtige Extinktionsverhältnis bei 412 nm und 492 nm ergibt sich aus den Spektren nach Abzug der Triplettabsorption zu $\frac{\varepsilon^{412}}{\varepsilon^{492}} = 0.17$.

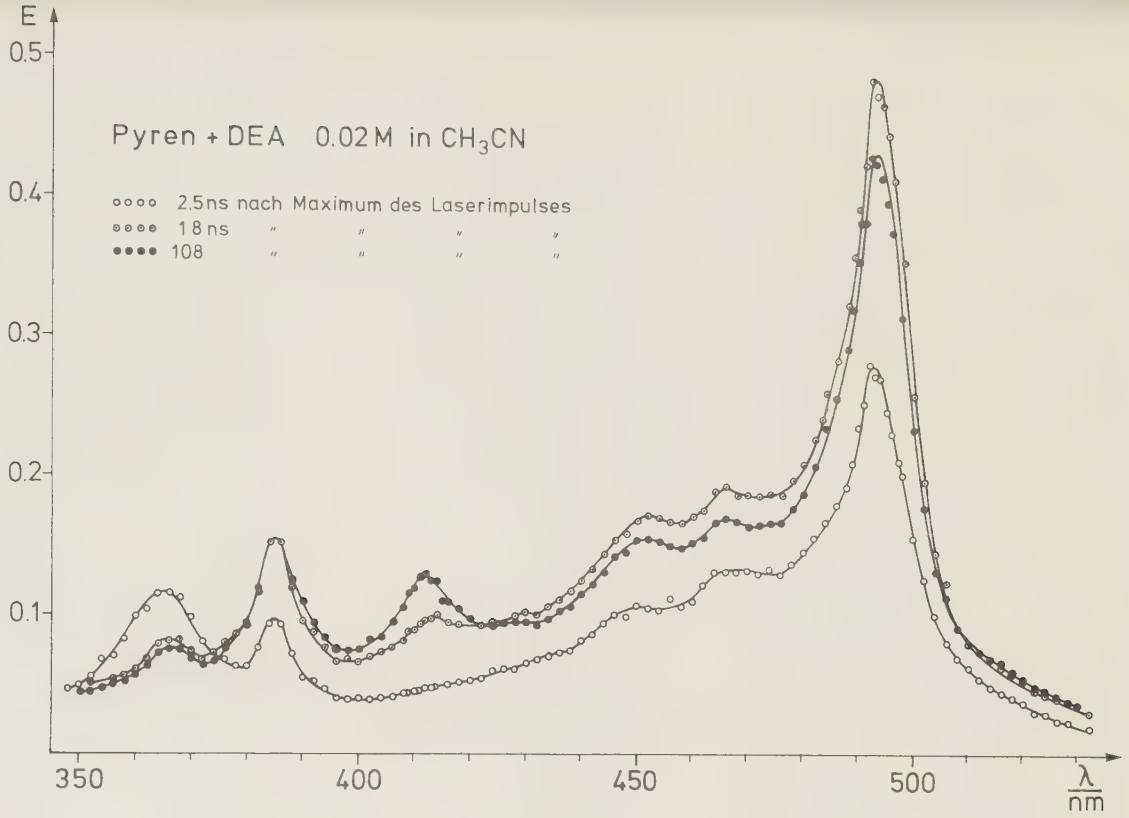


Abb. 39: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py + DEA in CH_3CN

Dieser Wert ist etwas höher als aus dem Py^--Spektrum (Abb. 36) allein zu erwarten wäre, doch läßt sich dies mit den Absorptionen von DEA^+ und (in geringem Umfang) von $^3DEA^*$ erklären, die sich auf das kleinere Py^--Signal bei 412 nm stärker auswirken als bei 492 nm. Das Triplett-extinktionskoeffizientenverhältnis $\frac{\varepsilon_T^{492}}{\varepsilon_T^{412}}$ wurde diesmal nicht dem in Abb. 18d dargestellten Spektren ($^3Py^*$-, Py^+-Absorption) entnommen, sondern aus zwei entsprechenden Signalen mit langsamer Zeitablenkung (1 µs/d) ausgewertet. Unter der Voraussetzung, daß die Py^+-Absorption in diesen Signalen langsam abklingt gegenüber der $^3Py^*$-Absorption, ergab sich $\frac{\varepsilon_T^{492}}{\varepsilon_T^{412}}$ $(CH_3CN) = 0.135$.

Abb. 40 zeigt zwei mit diesen Verhältnissen getrennte Signale des Systems Py - DEA $2 \cdot 10^{-2}$ M, zum Zeitpunkt des Ionenmaximums ($\approx$ t = 0 in diesem Zeitmaßstab) ist die oben erwähnte geringe Triplettabsorption vorhanden.

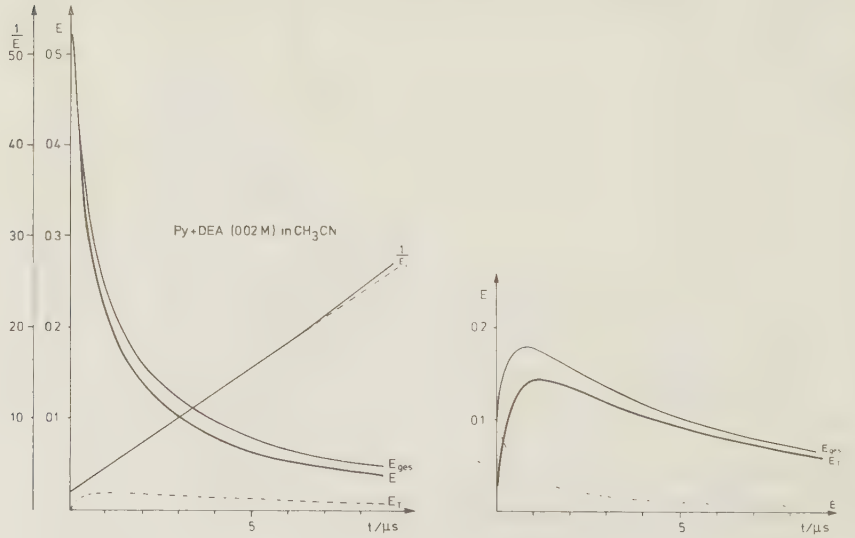


Abb. 40: Auf Extinktionen umgerechnete und getrennte Signale des Systems Py - DEA 0.02 M in CH_3CN
a) 492 nm b) 412 nm

Die Auswertung des korrigierten Signals bei 492 nm ergab in der 1/E-t-Darstellung eine Gerade bis etwa 6 µs, wobei dort $c_i \approx \frac{c_{i\,max}}{10}$ beträgt. Das anschließende, leichte Abbiegen der 1/E-Kurve nach oben weist auf eine zusätzliche Reaktion hin, die nach 1. Ordnung verlaufen könnte und sich daher erst bei kleineren Ionenkonzentrationen bemerkbar macht. Mit $\varepsilon_{Py^-}^{492} + \varepsilon_{DEA^+}^{492} = 4.9 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ [67] + $0.2 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1} = 5.1 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ ($\Delta\varepsilon = \pm 0.2 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$) und der Steigung der Anfangsgeraden von $\tan \alpha = (2.75 \pm 0.1) \cdot 10^6\ s^{-1}$ wurde eine Geschwindigkeitskonstante für die bimolekulare Ionenrekombination in diesem System von

$$k_r^i = (4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

bestimmt, also ein im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich großer Wert wie im System Py - DCNB. Entsprechend wurde für k_r^T ein Wert von $(4.0 \pm 0.3) \cdot 10^4\ M^{-1}\ s^{-1}$ angenommen. Auch das Abklingen der Triplettabsorption im µs-Bereich erfolgte mit einer gleich großen Geschwindigkeitskonstanten wie dort, nämlich $k \approx 1.3 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$, sodaß daher wieder eine Löschung der Triplettmoleküle durch die Radikalionen mit

$$k_{QT} = k_{Q^+T} + k_{Q^-T} = (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

anzunehmen ist.

Bei der Fluoreszenzlöschung von Pyren mit DMA tauchte rotverschoben zur Monomerenfluoreszenz bei etwa 520 nm deutlich eine neue Emission auf. Diese verstärkte sich noch, wenn man 3.5 DMDMA verwendete. (Im System Py - DEA war diese Emission nur andeutungsweise beobachtet worden.)

Aufgrund des spektralen Verhaltens sowie von ns-Emissionsexperimenten, bei denen ein verzögertes Anwachsen dieser Emissionen gegenüber der Monomerenfluoreszenz beobachtet wurde, konnten diese als Exciplexfluoreszenzen gedeutet

werden. Im Falle von 3,5 DMDMA wurde die Exciplexlebensdauer durch zweimalige Faltung (s. Abschnitt 3.3) zu

$$\tau' = (4 \pm 1) \text{ ns}$$

bestimmt. Ihre Quantenausbeute ϕ_F' wurde aus dem Verhältnis der Flächen unter dem Spektrum abgeschätzt: Mit

$$\frac{\phi_F'}{\phi_F} \approx 0.3 \quad \text{und} \quad \phi_F = \phi_{Fo} \frac{\tau}{\tau_o} \approx 0.6^{76)} \cdot 0.01 = 0.006$$

ergab sich: $\phi_F' \approx 0.002$

Für das System Py - DMA folgte daraus

$$\phi_F' \lesssim 0.001.$$

Im Prinzip gleiche Signale wie bei der Löschung mit DEA erhielt man in den ns-Absorptionsexperimenten mit Py - DMA und Py - 3,5 DMDMA: Wiederum erschien bei 492 nm das maximale Signal der Ionen als schnelle Stufe (c_Q = 0.02 M) mit anschließendem Abklingen, während im Maximum der T-T-Absorption bei 412 nm das verzögerte Anwachsen der Triplettmoleküle beobachtet wurde (Abb. 41).

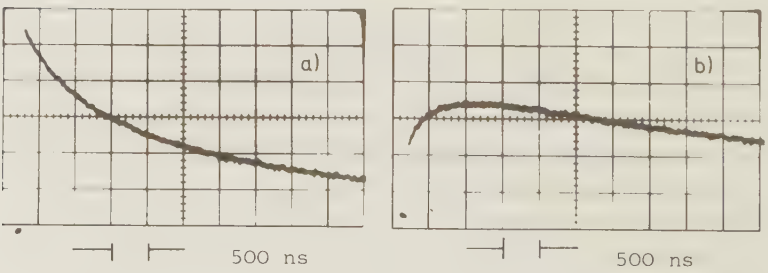


Abb. 41: Absorptionssignale im System Py - 3,5 DMDMA 0.02 M in CH_3CN nach Laseranregung a) 492 nm, 10 mV/d, V_o = 98 mV
b) 412 nm, 10 mV/d, V_o = 118 mV

Die Höhe der Absorptionssignale bei 492 nm war, verglichen mit Py - DEA, um 7% bzw. 15% kleiner, gleiche Pyreneinwaage vorausgesetzt.* Dies läßt sich hauptsächlich auf die geringere Bildung von $^3DMA^*$ ($\varepsilon_{DMA}^{337.1}(CH_3CN) \approx 6\ M^{-1}\ cm^{-1}$) bzw. ^{3}3,5 DMDMA* ($\varepsilon_{3,5DMDMA}^{337.1}(CH_3CN) < 1\ M^{-1}\ cm^{-1}$) in diesen Proben zurückführen, ein System Py - DMA $6 \cdot 10^{-2}$ M mit $O.D._{DMA\ 0.06\ M}^{337.1} \approx O.D._{DEA\ 0.02\ M}^{337.1}$ lieferte ein gleich großes Signal bei 492 nm wie das System Py - DEA $2 \cdot 10^{-2}$ M.

Außerdem ist die Absorption des Radikalkations 3,5 $DMDMA^+$ im untersuchten Spektralbereich geringer als die von DEA^+ oder DMA^+, wie man beim Vergleich der Spektren in den Abb. 39, 42 und 43 erkennen kann.

Eine weitere Beobachtung war die, daß im System Py -3,5 DMDMA der Anstieg des Signals bei 492 nm deutlich langsamer erfolgte als in den beiden übrigen Systemen, das Maximum wurde 3 - 4 ns später erreicht. Daraufhin wurden unter gleichen Bedingungen bei 412 nm aufgenommene Signale mit den aus den jeweiligen Spektren entnommenen Extinktionsverhältnissen in Ionen- und Triplettanteil getrennt (Abb. 44), um festzustellen, ob der langsamere Anstieg des Ionensignals im System Py - 3,5 DMDMA von einer verstärkten schnellen Triplettbildung zu Anfang begleitet war (in den Spektren der Abb. 43 meint man, eine solche zu erkennen). Im Rahmen der Meßgenauigkeit** konnte eine solche verstärkte Bildung nicht beobachtet werden, dagegen sieht man in der Abb. 44 deutlich den Anstieg der durch homogene Ionenrekombination verzögert gebildeten Triplettmoleküle einer jeweils geringen schnellen Triplettbildung folgen.

---

* Die Pyreneinwaage der Probe Py - DMA war etwas geringer ausgefallen.

** Neben den Unsicherheiten der Extinktionsverhältnisse wirken sich geringste zeitliche Verschiebungen der zu trennenden Signale gegeneinander sowie leichte Verformungen durch Rauschen insbesondere auf den Anfangsbereich der Triplettsignale aus.

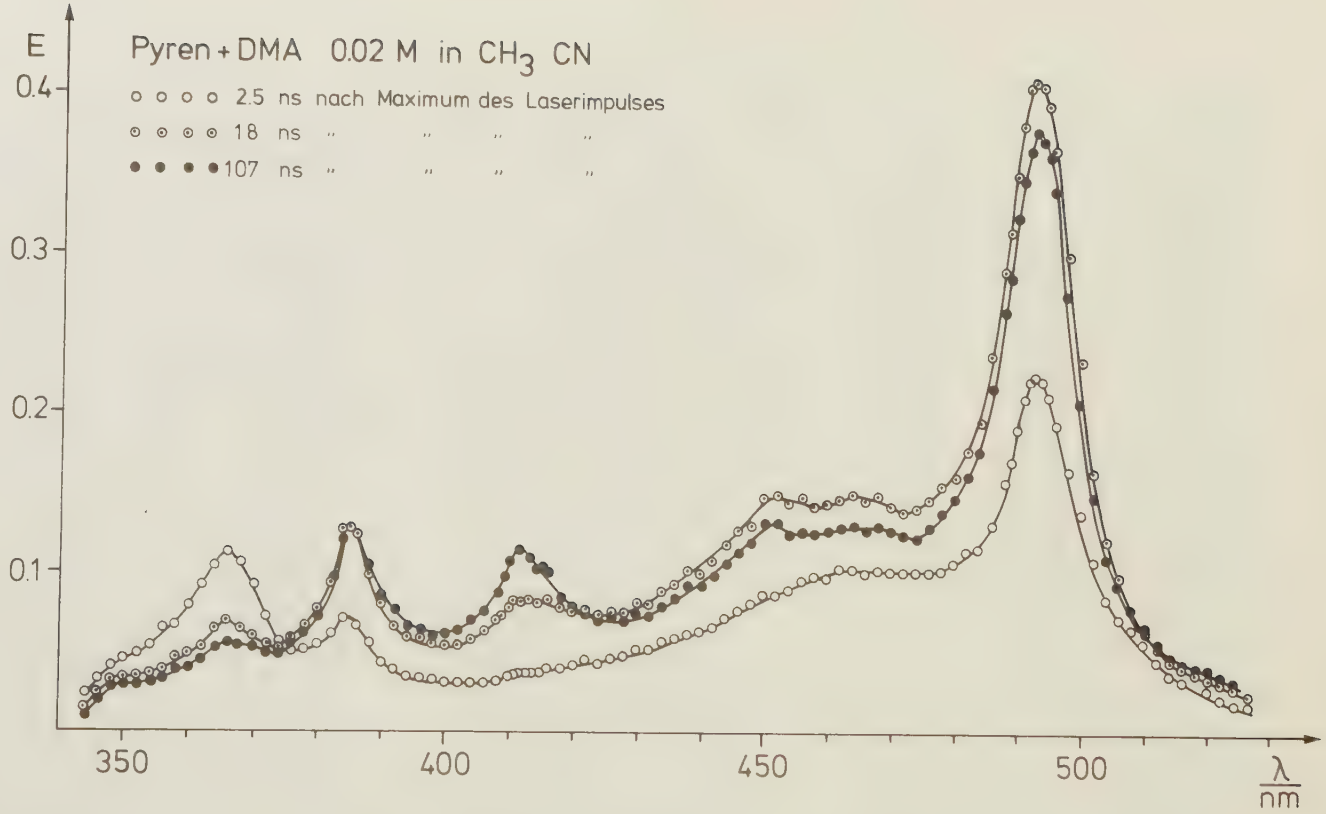


Abb. 42: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py + DMA in ACN

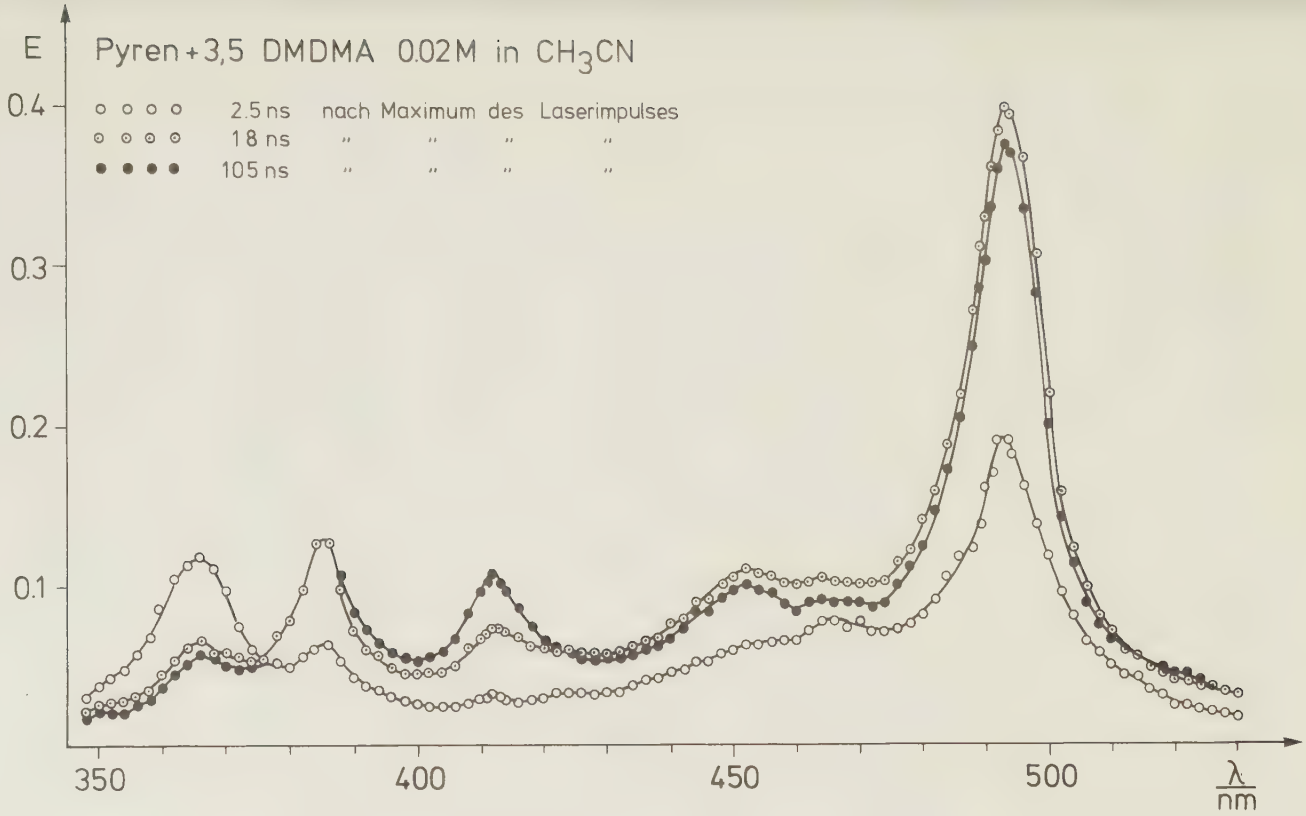


Abb. 43: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py 3,5 DMDMA in ACN

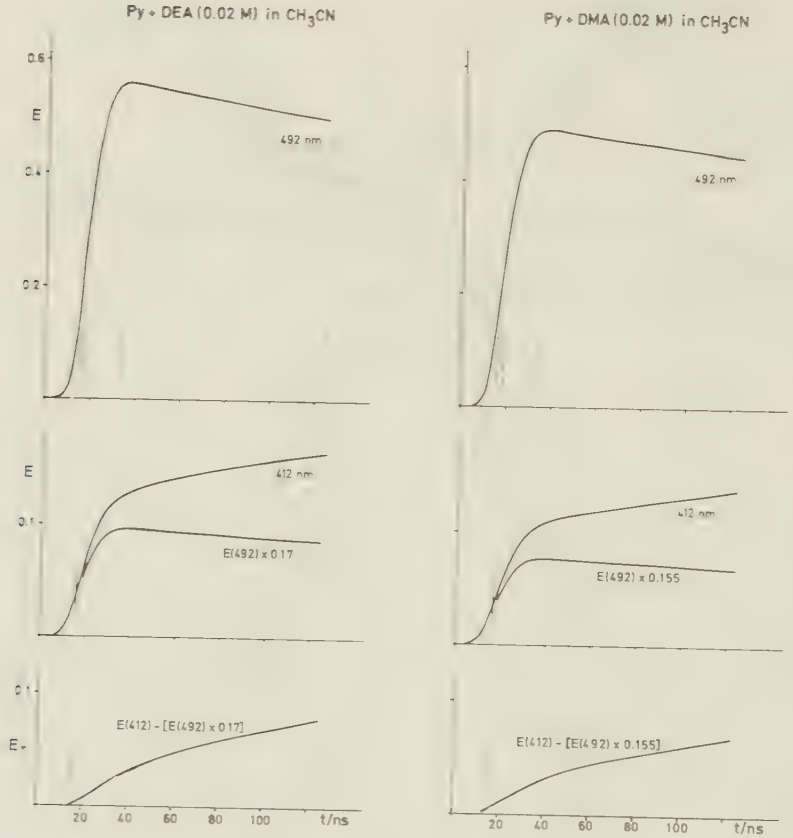
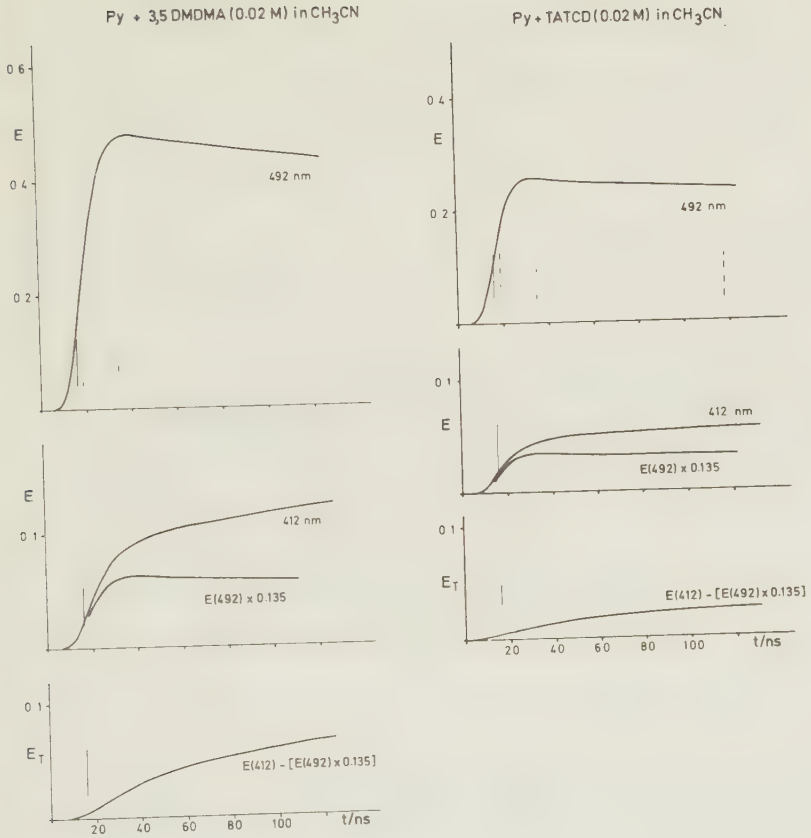


Abb. 44: Auf Extinktionswerte umgerechnete Absorptionssignale.
letzte Zeile: Triplettextinktion



zu Abb. 44: Absorptionssignale der Systeme
Py - 3,5 DMDMA (0.02M) in ACN
Py - TATCD (0.02M) in ACN

Die Geschwindigkeitskonstanten k_r^i für die Ionenrekombination in den Systemen Py - DMA und Py - 3,5 DMDMA ergaben sich zu

$$k_r^i = (4.9 \pm 0.4) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (Py - DMA,\ \varepsilon_{Py^-}^{492} + \varepsilon_{DMA^+}^{492} = (5.0 \pm 0.2) \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1})$$

bzw.

$$k_r^i = (4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (Py - 3,5DMDMA,\ \varepsilon_{Py^-}^{492} + \varepsilon_{DMDMA^+}^{492} = (4.9 \pm 0.2) \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1})$$

Der etwas größere Wert für Py - DMA wurde durch eine zusätzlich verlaufende Reaktion (wahrscheinlich mit O_2) verursacht, die 1/E-t-Auftragung ergab in diesem Fall eine schon nach etwa 4 µs deutlich nach oben abbiegende Kurve.* Aus diesem Grunde wurde die Simulation des Triplettsignals nur für das System Py - 3,5 DMDMA durchgeführt, sie ergab eine im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche Geschwindigkeitskonstante für die Löschung der Triplettmoleküle durch die Radikalionen wie im System Py - DEA von

$$k_{QT} = k_{Q^+T} + k_{Q^-T} = (1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}\ .$$

Py - TATCD, - DATCD, - DABCO, - ABCO, - TEA

Bei der Fluoreszenzlöschung von Pyren durch aliphatische Amine wurden gegenüber den Ergebnissen mit aromatischen Aminen z.T. beträchtliche Unterschiede gefunden. In allen Fällen wurden deutlich geringere Ausbeuten an Ionen gefunden, in Zusammenhang damit nahm auch die Konzentration verzögert gebildeter Triplettmoleküle ab.

---

* Die Auswertung des entsprechenden Signals einer anderen Probe Py - DMA $2 \cdot 10^{-2}$ M führte zu einer 1/E-t-Geraden mit der Steigung $\tan \alpha = 2.8 \cdot 10^6\ s^{-1}$, d.h. zu $k_r^i = 4.2 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$.

Den Ergebnissen mit aromatischen Aminen am relativ ähnlichsten waren die im System Py - TATCD $2 \cdot 10^{-2}$ M gefundenen Signale. Schneller Aufbau der Ionen und Abklingen in einer Reaktion nach ungefähr 2. Ordnung sowie das "growing-in" der verzögert entstandenen Triplettmoleküle waren hier noch deutlich zu erkennen.

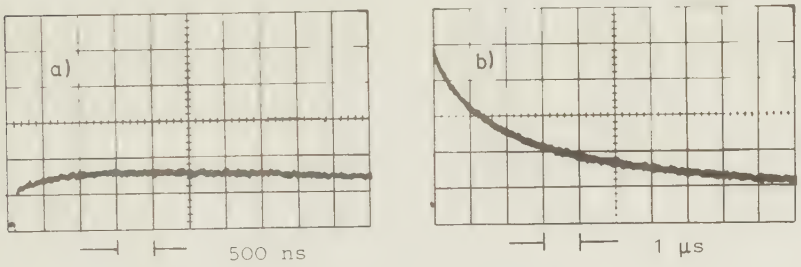


Abb. 45: Absorptionssignale im System Py - TATCD
a) 412 nm, 10 mV/d, V_o = 126 mV
b) 492 nm, 10 mV/d, V_o = 122 mV

Im Vergleich zum System Py - DEA war dagegen die Höhe des Signals bei 492 nm (Py^-, $TATCD^+$) auf etwa 38% gesunken. Ausgehend von der Annahme, daß die Konzentration an primär erzeugten Ionenpaaren gleich war (die Löschung mit TATCD $2 \cdot 10^{-2}$ M erfolgte ebenso effektiv wie mit DEA $2 \cdot 10^{-2}$ M), kann diese Abnahme nur durch eine Zunahme der das Ionenpaar schnell desaktivierenden Prozesse verursacht worden sein.

Das Verhältnis der Höhe der Stufe bei 412 nm zum Maximalwert bei 492 nm,

$$\frac{E_{St}^{412}}{E_{max}^{492}} \approx 0.14$$

zeigt, daß diese Zunahme nicht zugunsten einer Verstärkung der schnellen Triplettbildung stattgefunden hat. Diese

Aussage bestätigt sich sowohl in der Abb. 44, hier tritt im Vergleich zu den übrigen Systemen eher ein kleinerer "schneller" Triplettanteil auf, als auch in den Spektren der Abb. 46. Die kleinere Ausbeute an freien Ionen ist daher ausschließlich auf eine Zunahme des direkten Übergangs der Ionenpaare in den Grundzustand, k_{ig}, in Konkurrenz zu ihrer Trennung, k_{sep}, zurückzuführen. Bezeichnet k_{id} wieder die Summe der das Ionenpaar desaktivierenden Prozesse in Konkurrenz zur Separierung, so gilt

$$\frac{\left(\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}}\right)_{Py\text{-}TATCD}}{\left(\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}}\right)_{Py\text{-}DEA}} = 0.38$$

woraus mit $\left(\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}}\right)_{Py\text{-}DEA} \approx 0.8$ folgt:

$$\left(\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}}\right)_{Py\text{-}TATCD} \approx 0.30 \quad \text{d.h.} \quad \left(\frac{k_{id}}{k_{sep}}\right)_{Py\text{-}TATCD} \approx 2.3$$

Mit $k_{id} \approx k_{ig}$ und $k_{sep}(CH_3CN) \approx 7 \cdot 10^9\ s^{-1}$ erhält man schließlich

$$k_{ig} \approx 1.6 \cdot 10^{10}\ s^{-1}\ .$$

Dieser hohe Wert für k_{ig} beeinflußt über $\frac{k_{ig}}{k_{ig} + k_{sep}} \approx 0.7$ auch wieder das Abklingen der ins Volumen diffundierten und anschließend rekombinierenden Ionen. Aus Gleichung (29) erwartet man für die Geschwindigkeitskonstante k_r^i einen theoretischen Wert von

$$k_r^i(\text{theor.}) = (0.75+0.25\cdot0.7)\cdot5.4\ 10^{10} M^{-1}s^{-1} = 5.0\cdot10^{10} M^{-1}s^{-1}.$$

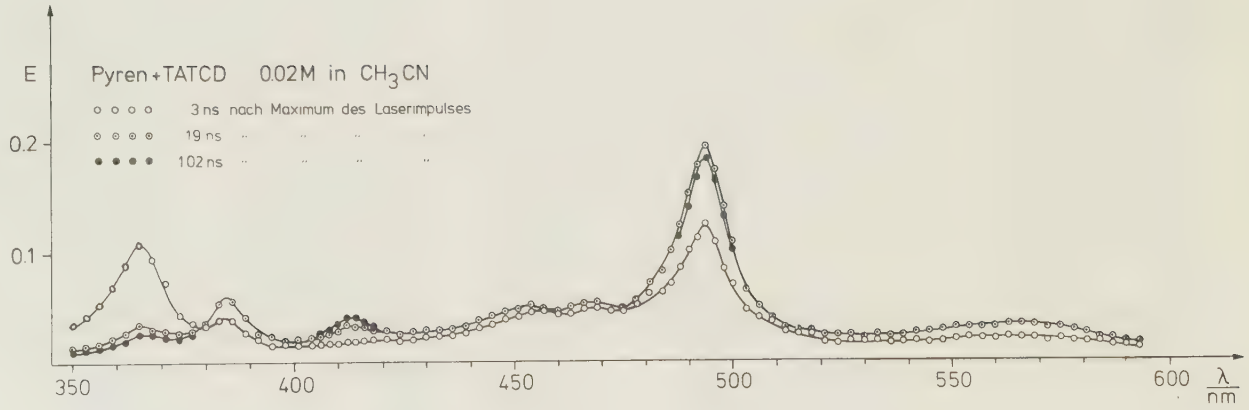


Abb. 46: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py + TATCD in CH_3CN

Der experimentell gefundene Wert liegt mit

$$k_r^i(\text{exp.}) = (5.8 \pm 0.4) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

etwas höher und zeigt an, daß eine zusätzliche Desaktivierungsreaktion verläuft (was auch durch das Abbiegen der 1/E-t-Kurve nach oben bestätigt wurde).

In den Zwischenproduktspektren (Abb. 46) ist neben den bekannten Absorptionen eine neue, breite Absorptionsbande mit Maximum bei etwa 565 nm zu erkennen. Sie kann in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Nelsen[77] dem Radikalkation $TATCD^+$ zugeschrieben werden. Aus dem Verhältnis der Extinktionen bei 565 nm und 492 nm erhält man einen Extinktionskoeffizienten von

$$\varepsilon^{565}_{TATCD^+}(CH_3CN) = 8 \cdot 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1}\ .$$

Nahezu kein "growing-in" verzögert gebildeter Triplettmoleküle war mehr im System Py - DATCD $2 \cdot 10^{-2}$ M zu erkennen. Hier betrug die Ionenausbeute nur noch 6% im Vergleich zu Py - DEA.

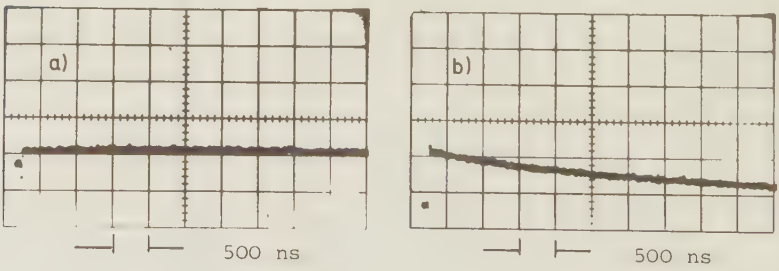


Abb. 47: Absorptionssignale im System Py - DATCD
a) 412 nm, 10mV/d, V_o = 107 mV
b) 492 nm, 10mV/d, V_o = 117 mV

Der Anteil schnell gebildeter Triplettmoleküle wurde abgeschätzt, indem von der Gesamtextinktion bei 412 nm der Anteil der durch ISC gebildeten Triplettmoleküle sowie die Extinktion der Ionen bei dieser Wellenlänge subtrahiert wurden.

Mit $E_{Ges}^{412} = 0.008$, $E_i^{412} \approx 0.14 \cdot E_i^{492} = 0.004$

sowie $E_{T,isc}^{412} = 0.001$

wurde die übrigbleibende Extinktion E^{412} zu

$$E^{412} = 0.003 \qquad \text{bestimmt.}$$

Entspricht diese Extinktion ausschließlich schnell gebildeten Triplettmolekülen, so beträgt deren Konzentration

$$c_T \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

d.h. nicht mehr als ca. 1% der ursprünglich angeregten Moleküle wären innerhalb kurzer Zeit auf einem Weg, der nicht das normale ISC enthält, in den Triplettzustand gelangt.

Wegen dieses kleinen Wertes ist es wieder erlaubt, die Geschwindigkeitskonstanten k_{id} und k_{ig} gleichzusetzen und k_{ig} wie oben abzuschätzen. Man erhält hier

$$\frac{k_{ig}}{k_{sep}} \approx 20 \qquad \text{und} \qquad k_{ig} \approx 1.5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

Wegen der geringen Größe des Ionensignals wurde keine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_r^i vorgenommen. Man würde erwarten, daß im Fall einer bimolekularen Rekombination k_r^i wegen $\frac{k_{ig}}{k_{ig} + k_{sep}} \approx 1$ nahezu den Wert von $k_{rec} = 5.4 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreichen würde.

Ganz ähnliche Ergebnisse wie mit DATCD liegen im System

Py - DABCO vor. Die Ionenausbeute erwies sich mit 4% bzgl. Py - DEA noch etwas geringer, sodaß bei einem Signal etwa gleicher Gesamtextinktion bei 412 nm die Extinktion der nicht durch ISC gebildeten Triplettmoleküle maximal $E_T^{412} = 0.004$ betrug, entsprechend einer Konzentration von maximal $c_T \approx 5 \cdot 10^{-7}$ M.

Mit $k_{ig} \approx k_{id}$ errechnet sich in diesem System k_{ig} zu

$$k_{ig} \approx 2 \cdot 10^{11}\ s^{-1}.$$

Da dieser Wert für die Geschwindigkeitskonstante des Übergangs in den Grundzustand in keinem anderen System übertroffen wurde, stellt er wahrscheinlich die obere Grenze für die Geschwindigkeit dieser Reaktion dar. Es ist zu vermuten, daß k_{ig} hier mit der Geschwindigkeitskonstanten für die Elektronenübertragung, k_{si}, identisch ist, zumal der angegebene Wert schon um einen Faktor 2 höher ist als der, den eine frühere Abschätzung für k_{si} ergeben hatte.[29] Offen bleibt noch, warum in diesem System (und ähnliches gilt auch für die Löschung mit TATCD und DATCD) die Reaktion zum Grundzustand so bevorzugt abläuft.

Wegen der großen Werte von k_{ig} in den Systemen Py - DATCD und Py - DABCO war auch nicht zu erwarten, in Singlett-Löschexperimenten Absorptionen der Radikalkationen zu finden. Eine Möglichkeit, solche zu beobachten, ergäbe sich dann, wenn es gelingen würde, diese Ionen in einem Triplettionenpaar zu erzeugen. Analog zum System DEA - DCNB 10^{-3} M müßte man den Triplettzustand eines Elektronakzeptors mit kurzer Singlettlebensdauer und hoher Triplettquantenausbeute durch eine geringe DATCD- bzw. DABCO-Konzentration löschen. Ein anderer Weg, stabile $DABCO^+$-Ionen zu erzeugen, ist in Abschnitt 3.5.3. beschrieben.

Allen drei zuletzt besprochenen Systemen Py - TATCD,

Py - DATCD und Py - DABCO war eine schwache Emission im Bereich um 480 nm gemeinsam, für deren Herkunft noch keine sinnvolle Erklärung gefunden werden konnte. In stationär gemessenen Fluoreszenzspektren kaum zu erkennen, zeichnete sich diese Emission in ns-Experimenten durch ihr verzögertes Anklingen gegenüber der Monomerenfluoreszenz aus (Abb. 48). Aus dem Abklingen konnten Lebensdauern von

14 ns (Py - TATCD),
28 ns (Py - DATCD)
und 26 ns (Py - DABCO)

ermittelt werden.

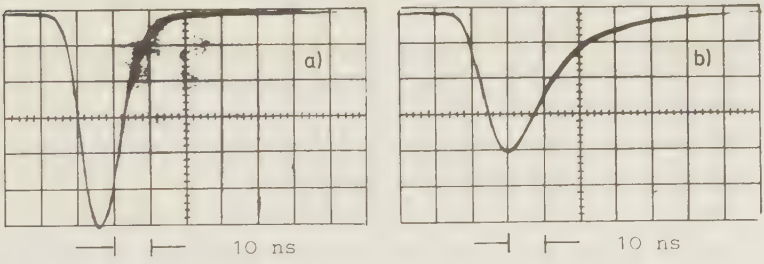


Abb. 48: Emissionssignale im System Py - TATCD
a) λ = 400 nm b) λ = 480 nm
(Die Höhe der Signale ist nicht vergleichbar)

Eine Zuordnung zu einem Zwischenprodukt wird dadurch erschwert, daß in den Absorptionsexperimenten keine Signale mit entsprechenden Abklingzeiten gefunden werden konnten. Eine Deutung dieser Emissionen als Excimerenfluoreszenz von Pyren kann unter den herrschenden Löschbedingungen ($\frac{\tau}{\tau_0} \approx 0.01$) mit Sicherheit ausgeschlossen werden; Experimente mit unterschiedlichen Löschkonzentrationen könnten vielleicht helfen, eine Klärung herbeizuführen.

Bei der Löschung von Pyren mit ABCO bzw. TEA in CH_3CN

liegen die Ionenpaare wegen der hohen Oxidationspotentiale der Donatoren energetisch relativ weit über dem Grundzustand,

$$E\ (Py^- \ldots ABCO^+) \approx 3.06\ eV$$

$$E\ (Py^- \ldots TEA^+) \approx 3.01\ eV,$$

sodaß die Hoffnung bestand, bei kleineren Werten von k_{ig} höhere Ausbeuten an Ionen zu finden. Die bisher vorliegenden Ergebnisse sprechen jedoch nicht für einen einfachen Zusammenhang zwischen Lage des Ionenpaares und Geschwindigkeitskonstante k_{ig}. Zwar war die Ionenausbeute im System Py - ABCO* mit 40% bzgl. Py - DEA höher als bei der Löschung mit DABCO oder DATCD, aber immer noch deutlich niedriger als die bei der Löschung mit aromatischen Aminen gefundenen Ausbeuten. Im System Py - TEA $2 \cdot 10^{-2}$ M wurde bei 492 nm eine Absorption gefunden, deren Höhe mit 35% bzgl. Py - DEA noch etwas geringer ausfiel, doch ist es fraglich, ob es sich hier um die Absorption von Py^- und TEA^+ handelte. Das Abklingen des Signals folgte nämlich einer Kinetik 1. Ordnung, die logarithmische Auftragung ergab eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k = 5.5 \cdot 10^4\ s^{-1}.$$

Diese Beobachtung läßt eine Reaktion

$$Py^{\cdot} \ldots N(C_2H_5)_3^{+} \longrightarrow PyH^{\cdot} + N(C_2H_5)_2C_2H_4^{\cdot}$$

vermuten, die durch Protonenübertragung entstandenen Radikale müßten ihrerseits durch unterschiedliche Reaktionen (d.h. in keiner gemeinsamen bimolekularen Reaktion) verschwinden. Ausführlichen Messungen stand leider die photochemische Instabilität der Probe entgegen. Schon nach kurzer Experimentierzeit tauchten sowohl im Absorptions- als auch im Fluoreszenzspektrum der Probe neue Banden auf, die weder Pyren noch TEA alleine zugeschrieben werden konnten; offensichtlich hatten sich stabile Photoprodukte gebildet.

---

* $c_{ABCO} \approx 0.1$ M, da eine kleinere Geschwindigkeitskonstante der Löschung vorlag.

3.5.3. Löschung durch Elektronendonator und -akzeptor

Py - DEA - DCNB

Neben der Löschung von Pyren durch Elektronenakzeptoren A (z.B. DCNB) einerseits und Elektronendonatoren D (z.B. DEA) andererseits wurden auch Experimente durchgeführt, bei denen beide Arten von Löschern gleichzeitig vorhanden waren.[26] In Konkurrenz zu den übrigen Desaktivierungsprozessen für die Radikalionen $^2Py^+$ und $^2Py^-$ traten nun Elektronenübertragungsprozesse der Art

$$^2M^+ + {}^1D \xrightarrow{k_D} {}^1M + {}^2D^+ \qquad (34a)$$

$$^2M^- + {}^1A \xrightarrow{k_A} {}^1M + {}^2A^- \qquad (34b)$$

vorausgesetzt, A ist ein besserer Akzeptor und D ein besserer Donator als M (= Pyren).

Unter diesen Umständen werden die in den jeweils "einfach"-gelöschten Systemen Py - DCNB und Py - DEA langsam, nach 2. Ordnung abklingenden Signale der Pyrenionen durch die zusätzlich verlaufenden Prozesse (34a) und (34b) verkürzt, die Lebensdauern von Py^+ und Py^- verhalten sich umgekehrt proportional zur Löscherkonzentration (bei genügend hoher Konzentration von A bzw. D verlaufen diese Reaktionen quasi-unimolekular, das Abklingen der Pyrenionen erfolgt exponentiell). Die Abb. 49 zeigt diese Verkürzung für 2 Löscherkonzentrationen $c_A = c_D = 10^{-3}$ M und $c_A = c_D = 10^{-2}$ M, die Signale wurden an den Stellen maximaler Py^+- bzw. Py^--Absorption aufgenommen.

Die Verminderung der maximal erreichten Konzentrationen an Py^+ bzw. Py^- gegenüber denen in den Experimenten mit jeweils einfacher Löschung läßt sich mit den Überlegungen verstehen, die in Abschnitt 3.3. angestellt wurden, die zusätzlichen Reaktionen beeinflussen sowohl das Abklingen

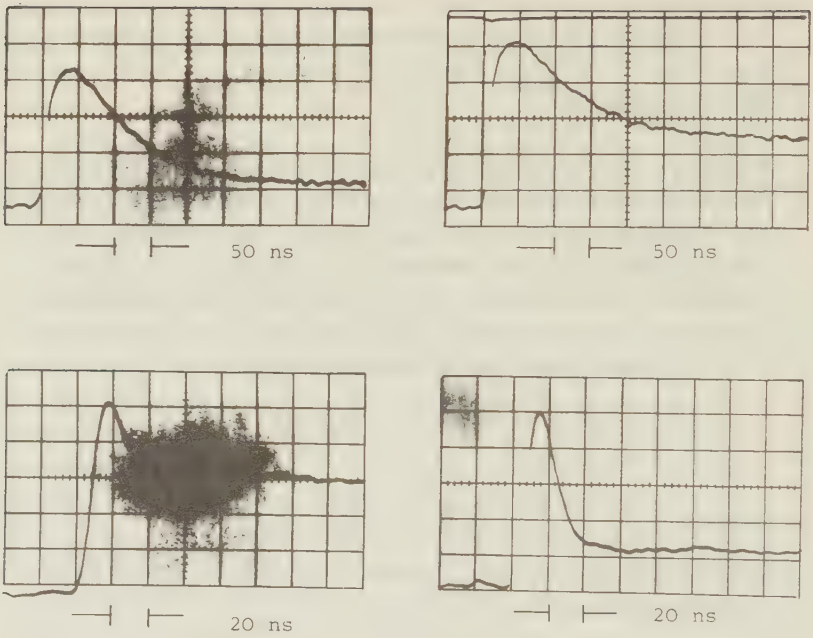


Abb. 49: Absorptionssignale in den Systemen Py - DEA - DCNB

obere Reihe: $c_{DEA} = c_{DCNB} = 10^{-3}$ M

links: λ = 447 nm, 10 mV/d, V_o = 118 mV

rechts: λ = 492 nm, 10 mV/d, V_o = 117 mV

untere Reihe: $c_{DEA} = c_{DCNB} = 10^{-2}$ M

links: λ = 447 nm, 5 mV/d, V_o = 92 mV

rechts: λ = 492 nm, 5 mV/d, V_o = 112 mV

als auch die maximal erreichbaren Konzentrationen der Pyrenionen.

Die nach dem Abklingen von Py^+ und Py^- erkennbare, relativ langlebige Absorption stammt von den Löscherionen $DCNB^-$ und DEA^+, die im 1. Reaktionsschritt (Löschung von $^1Py^*$) rasch, im 2. Reaktionsschritt (Desaktivierung von Py^+ bzw.

Py^-) komplementär zum Abklingen der Pyrenionen verzögert entstehen. Diesen zweiphasigen Aufbau kann man z.B. bei 344 nm ($DCNB^-$-Absorptionemaximum) beobachten.

Mit der Zeitfunktion der Löscherionen als Grundlinie wurde das Abklingen der Pyrenionen in den Signalen der Abb. 49 ausgewertet. Die Lebensdauern betrugen im Fall der Löschung mit $c_A = c_D = 10^{-3}$ M

$$\tau_{Py^+} = (68 \pm 4) \text{ ns}$$

und

$$\tau_{Py^-} = (67 \pm 4) \text{ ns},$$

bei $c_A = c_D = 10^{-2}$ M konnte lediglich die Lebensdauer von Py^- zu

$$\tau_{Py^-} = (7 \pm 1) \text{ ns}$$

abgeschätzt werden. Diesen Zeiten entsprechen (im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich große) Geschwindigkeitskonstanten

$$k_D = \frac{1}{\tau_M \cdot c_D} \quad \text{bzw.} \quad k_A = \frac{1}{\tau_M \cdot c_A}$$

von

$$k_D \approx k_A = (1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(Der geringe Unterschied zu den Geschwindigkeitskonstanten k_Q könnte von etwas kleineren Diffusionskonstanten der solvatisierten Ionen gegenüber den neutralen Molekülen herrühren.)

Zusammen mit den maximal erreichten Löscherionenkonzentrationen von $\approx 4 \cdot 10^{-5}$ M zeigt eine Abschätzung dann, daß (zumindest für $c_A = c_D = 10^{-2}$ M)

$$k_A \, c_A >> k_r^i \, c_{D^+} \quad \text{bzw.} \quad k_D \, c_D >> k_r^i \, c_{A^-} ,$$

was bedeutet, daß die Reaktionen (34a) und (34b) eine verzögerte Triplettbildung aufgrund der Rekombinationsreaktionen

$$^2M^{\cdot-} + {}^2D^{\cdot+} \longrightarrow {}^3M^* + {}^1D \qquad (6a)$$

$$^2M^{\cdot+} + {}^2A^{\cdot-} \longrightarrow {}^3M^* + {}^1A \qquad (6b)$$

vollkommen unterbinden. Das Fehlen des "growing-in" bei 412 nm in diesen Experimenten bestätigt diese Aussage.

Die Frage, ob in diesen Systemen eine schnelle $^3Py^*$-Bildung stattfindet, wurde untersucht, indem von der Probe Py - DEA - DCNB mit $c_{DEA} = c_{DCNB} = 10^{-2}$ M zeitabhängige Spektren im Bereich von λ = 340 nm bis λ = 520 nm aufgenommen wurden (Abb. 50). Ein Vergleich des letzten Spektrums, aufgenommen zu einem Zeitpunkt, zu dem die Pyrenionen abgeklungen sind, mit dem spätesten Spektrum der Abb. 35 (DEA - DCNB 10^{-3}) zeigt, daß es sich im wesentlichen um die Absorption der gleichen Zwischenprodukte handelt. Nur die schwache Schulter bei 412 nm im Spektrum der gemischtgelöschten Probe Py - DEA - DCNB deutet an, daß hier Triplettmoleküle von Pyren in geringer Konzentration gebildet worden sind. Nach Abzug des Anteils der durch normales ISC gebildeten $^3Py^*$ von $E_T^{412} \approx 0.001$ beträgt die übrigbleibende Triplettextinktion

$$E_T^{412} \approx 0.006 \ ,$$

der eine Konzentration von

$$c_T \approx 7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

entspricht. Diese Konzentration ist deutlich kleiner als die in den entsprechenden einfach-gelöschten Systemen zum Zeitpunkt des Ionenmaximums (wenn praktisch keine Singlettionenpaare mehr erzeugt wurden) gefundenen Ausbeuten an schnell gebildeten $^3Py^*$-Molekülen, was klar zeigt, daß die Reaktionen (34a) und (34b) mit dieser Art der Triplettbildung konkurrieren können. Leider läßt die Entwicklung der Spektren (Abb. 50) nicht genau erkennen, wann die

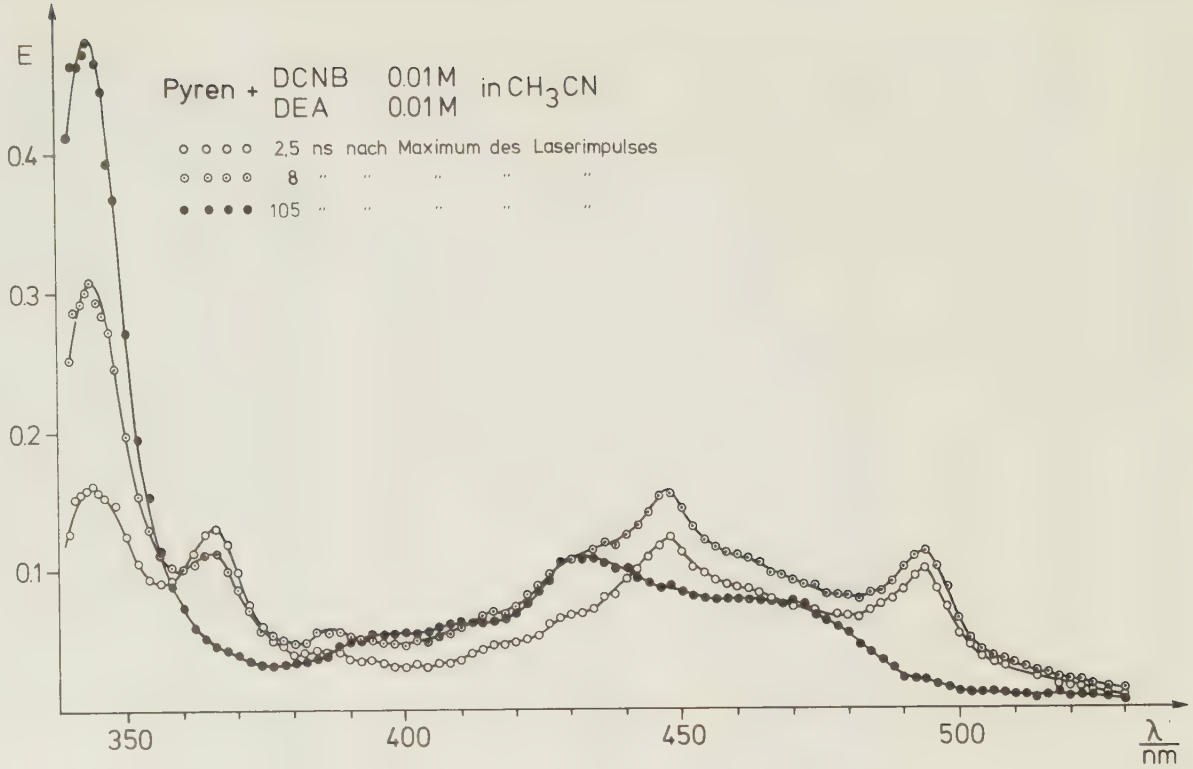


Abb. 50: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py + $\frac{\text{DCNB}}{\text{DEA}}$ in ACN

wenigen $^3Py^*$-Moleküle entstanden sind; dagegen läßt sich der Aufbau sowohl der Pyrenionen als auch der Löscherionen gut verfolgen.

Die Rekombination der Löscherionen kann, genau wie im System DEA - DCNB, nur zum (Singlett-)Grundzustand von A und D führen

$$^2A^{\cdot-} + {}^2D^{\cdot+} \xrightarrow{k_r} {}^1A + {}^1D,$$

die Reaktion sollte wieder mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_r verlaufen, die nahe bei $0.25 \cdot k_{rec} = (1.35 \pm 0.1) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ liegt. Die Auswertung der exakt nach 2. Ordnung abklingenden Signale ergab bei 344 nm eine Steigung der 1/E-t-Geraden von

$$\tan \alpha = (1.05 \pm 0.05) \cdot 10^6\ s^{-1},$$

sodaß mit $\varepsilon^{344}_{DCNB^-} + \varepsilon^{344}_{DEA^+} = 4.2 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_r = (1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

folgt. Sie stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der in Abschnitt 3.5.1. (DEA - DCNB 10^{-3} M) gefundenen Konstanten überein.

Das Abklingen der Signale im µs-Bereich wurde auch bei anderen Wellenlängen verfolgt und nach 2. Ordnung ausgewertet. Dabei blieb innerhalb einer unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommenen Serie von Signalen der Quotient aus Geradensteigung tan α und Ordinatenabschnitt $1/E_o$ mit

$$\frac{\tan \alpha}{1/E_o} = (0.56 \pm 0.02) \cdot 10^6\ s^{-1}$$

in den Grenzen des experimentellen Fehlers konstant. Lediglich bei 412 nm war dieser Wert mit

$$\frac{\tan \alpha}{1/E_o} = (0.59 \pm 0.02) \cdot 10^6 \ s^{-1}$$

etwas höher, verursacht durch die zusätzliche $^3Py^*$-Absorption (diese vergrößert sowohl tan α als auch E_o).

Waren bei den bisher beschriebenen Systemen Py - DEA - DCNB die Konzentrationen von DEA und DCNB jeweils gleich, so zeigt eine kurze Überlegung, daß (bei vollständig verlaufenden Reaktionen (34a) und (34b)) auch die Verwendung unterschiedlicher Löscherkonzentrationen zu einer gleichen Ausbeute an DEA^+ und $DCNB^-$ führt. Natürlich sind die Zeitfunktionen des Aufbaus der beiden Ionen unterschiedlich, entsprechend den verschieden schnell ablaufenden Löschreaktionen von $^1Py^*$ und der unterschiedlich raschen Desaktivierung von Py^+ und Py^-.

In Abb. 51 sind verschiedene Signale bei 446 nm (Absorptionsmaximum von Py^+) und 492 nm (Absorptionsmaximum von Py^-) zusammengestellt. In den Systemen, deren Signale in der linken Spalte abgebildet sind, war $c_{DCNB} > c_{DEA}$, umgekehrt gilt für die rechte Spalte $c_{DEA} > c_{DCNB}$. Die Löscherkonzentrationen betrugen $1.8 \cdot 10^{-3}$ M / $0.2 \cdot 10^{-3}$ M für die Signale in den ersten beiden Reihen und $1.8 \cdot 10^{-2}$ M / $0.2 \cdot 10^{-2}$ M für die Signale der beiden unteren Reihen.

Wie zu erwarten war, wurden bei $c_{DCNB} > c_{DEA}$ (linke Spalte) die Py^--Ionen stärker desaktiviert; war $c_{DEA} > c_{DCNB}$, so erfolgte das Abklingen der Py^+-Ionen schneller. Entsprechendes gilt auch für die Ausbeuten der Pyrenionen. Bei der logarithmischen Auswertung der jeweils langsamer abklingenden Signale von Py^+ bzw. Py^- wurden Geschwindigkeitskonstanten gefunden, die etwas größer waren als der oben angeführte Wert für k_A und k_D (= $(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{10}$ M^{-1} s^{-1}). Sie waren mit

$$k = \frac{1}{\tau_{Py^\pm} \cdot c_Q} \approx 2.2 \cdot 10^{10} \ M^{-1} \ s^{-1}$$

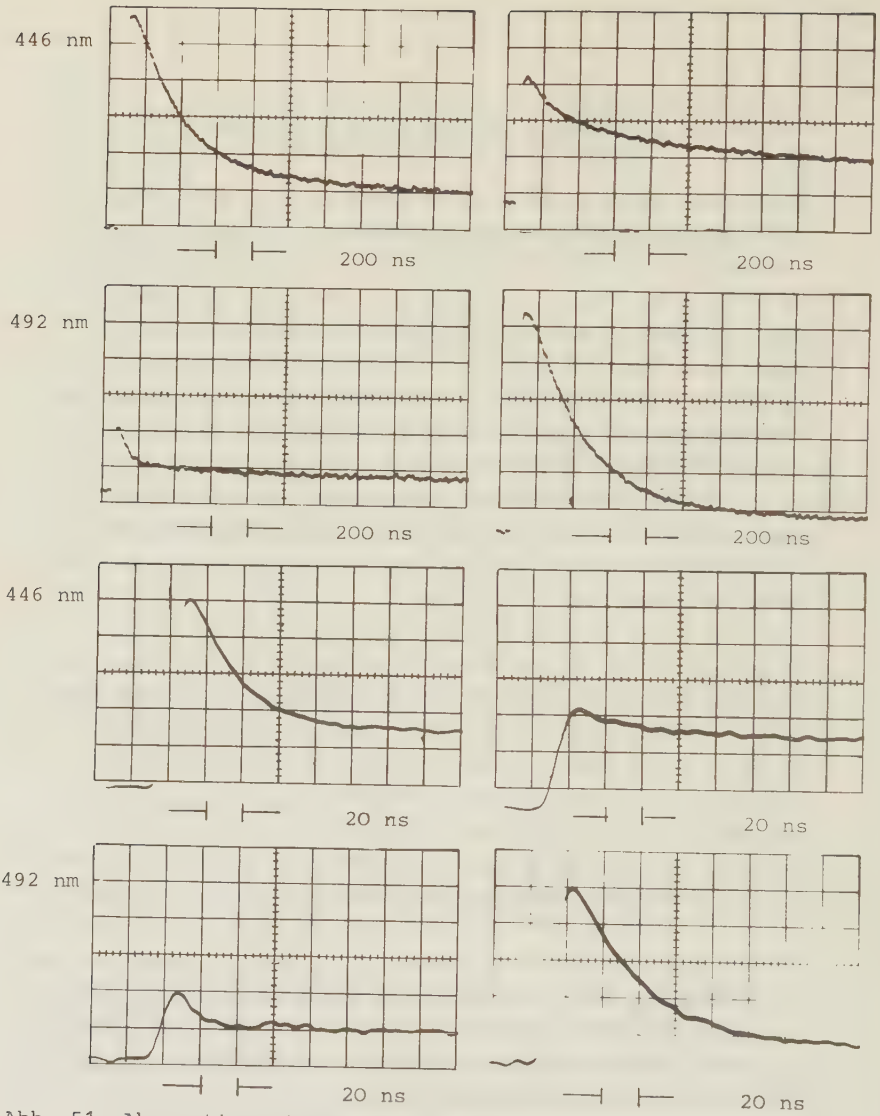


Abb. 51: Absorptionssignale der Systeme Py - DEA - DCNB mit unterschiedlichen Konzentrationen von DEA und DCNB

linke Spalte: $c_{DCNB}/c_{DEA}=1.8\cdot10^{-3}M/0.2\cdot10^{-3}M$ (1.u.2.Reihe)

$c_{DCNB}/c_{DEA}=1.8\cdot10^{-2}M/0.2\cdot10^{-2}M$ (3.u.4.Reihe)

rechte Spalte: $c_{DCNB}/c_{DEA}=0.2\cdot10^{-3}M/1.8\cdot10^{-3}M$ (1.u.2.Reihe)

$c_{DCNB}/c_{DEA}=0.2\cdot10^{-2}M/1.8\cdot10^{-2}M$ (3.u.4.Reihe)

Die Meßlichtspannungen V_o lagen zwischen 100mV und 120mV.

am größten in den Systemen mit den jeweils geringeren Löscherkonzentrationen von $1.8 \cdot 10^{-3}$ M / $0.2 \cdot 10^{-3}$ M und etwas kleiner, nämlich

$$k = \frac{1}{\tau_{Py^{\pm}} \cdot c_Q} \approx 1.9 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}\ ,$$

wenn Konzentrationen von $1.8 \cdot 10^{-2}$ M / $0.2 \cdot 10^{-2}$ M verwendet wurden (c_Q bedeutete dabei immer die kleinere der beiden Löscherkonzentrationen). Offensichtlich können in diesen Systemen neben den Reaktionen (34a) und (34b) noch weitere Prozesse ablaufen, die die effektive Geschwindigkeitskonstante vergrößern. So kann ein Teil der im 1. Reaktionsschritt mit größerer Ausbeute gebildeten Ionen homogen rekombinieren und zu einer verzögerten Triplettbildung führen; tatsächlich wurde in den Systemen mit unterschiedlichen Löscherkonzentrationen eine etwas stärkere $^3Py^*$-Absorption als in den Systemen mit $c_A = c_D$ und gleicher Gesamtlöscherkonzentration gefunden, wenn auch genaue quantitative Angaben wegen der jeweiligen Absorptionsanteile der Ionen nicht gemacht werden können.

Py - DABCO - DCNB

Ein interessantes Experiment, das oben (Abschnitt 3.5.2.) schon angekündigt worden war, stellte die Verwendung von DABCO als Elektronendonator in einem gemischt-gelöschten System dar. Da in diesem Fall ein großer Teil der zunächst gebildeten Ionenpaare (Py^-... $DABCO^+$) in Konkurrenz zur Separierung schnell in den Grundzustand übergeht, war zu erwarten, daß eine Elektronenübertragung von Py^- auf DCNB sogar bei c_{DCNB} = 0.02 M in nur geringem Ausmaß stattfinden könnte. Dagegen sollten die bei der Löschung von $^1Py^*$ durch DCNB gebildeten Py^+-Ionen durch DABCO desaktiviert werden, wobei man hoffen konnte, stabile $DABCO^+$-Kationen zu erhalten.

Die ersten beiden der gemachten Voraussagen erfüllten sich,

die gefundene $DCNB^-$-Ausbeute lag im Vergleich zu Py - DEA - DCNB mit

$$\frac{(c_{DCNB^-})_{Py\text{-}DABCO\text{-}DCNB}}{(c_{DCNB^-})_{Py\text{-}DEA\text{-}DCNB}} = 0.56 \pm 0.04$$

im erwarteten Bereich, wenn man die entsprechenden Signale unter gleichen Bedingungen aufnahm und $\varepsilon_{DCNB^-} + \varepsilon_{DABCO^+} \simeq \simeq \varepsilon_{DCNB^-}$ setzte. Trotz des schnellen Abklingens der Py^+-Absorption, das klar die Desaktivierung durch DABCO bewies, war im Spektrum der Löscherionen keine Absorption zu finden, die man dem mit Sicherheit gebildeten $DABCO^+$ hätte zuschreiben können (Abb. 52). Dieses Spektrum, aufgenommen nach dem Abklingen der Py^+-Absorption, stellt somit praktisch das Absorptionsspektrum von $DCNB^-$ allein dar. Triplettmoleküle $^3Py^*$, die in Konkurrenz zum raschen Übergang von (Py^- ... $DABCO^+$) in den Grundzustand bzw. zur Desaktivierung von Py^+ durch DABCO schnell gebildet worden sein müssen, sind in diesem Spektrum mit einer Extinktion bei 412 nm von maximal

$$E_T^{412} = 0.003$$

entsprechend einer Konzentration von nur noch

$$c_T \approx 4 \cdot 10^{-7}\ M$$

enthalten.
Die Anwesenheit von $DABCO^+$-Ionen dokumentierte sich auch in dem Abklingen der Löscherionenabsorption bei 344 nm ($DCNB^-$-Absorptionsmaximum). Die Auswertung ergab eine nach 2. Ordnung verlaufende Reaktion, was auf eine bimolekulare Rekombination von $DCNB^-$ und $DABCO^+$ hindeutet. Die Geschwindigkeitskonstante fiel mit

$$k_r^i = (1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

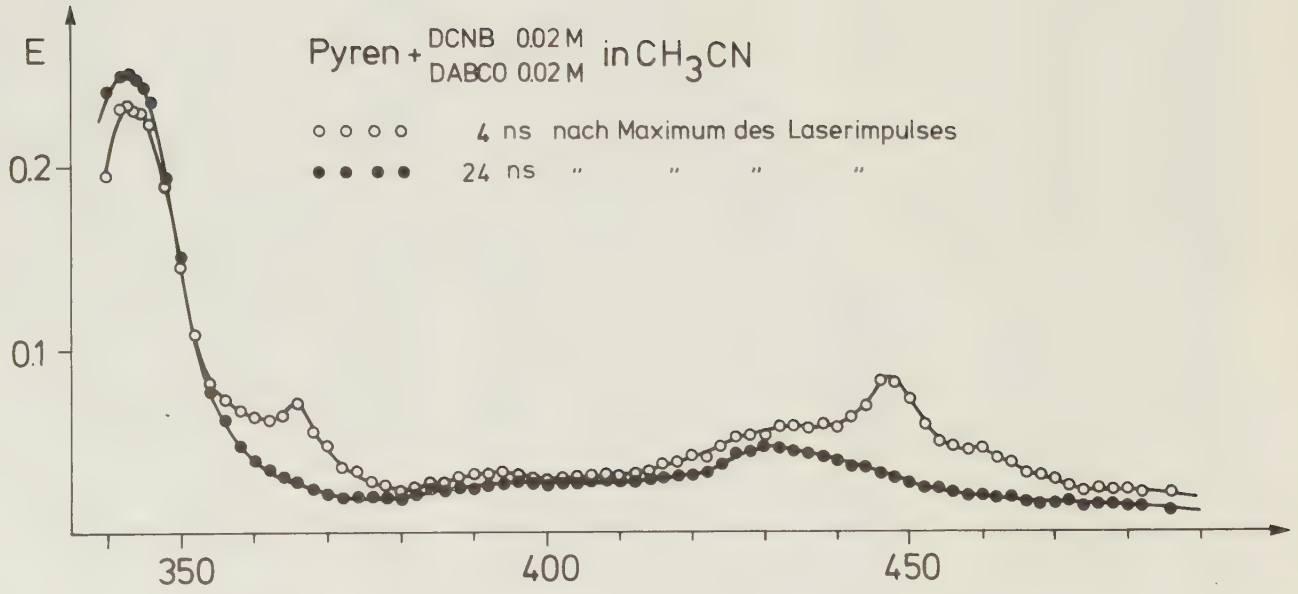


Abb. 52: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py + $\frac{\text{DCNB}}{\text{DABCO}}$ in ACN

relativ hoch aus (es sei daran erinnert, daß $0.25 \cdot k_{rec} = (1.35 \pm 0.1) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$), doch könnte sie darauf hinweisen, daß in diesem System Ionenpaare $^1(^2DCNB^{\cdot-} \ldots {}^2DABCO^{\cdot+})$, die bei der Ionenbegegnung mit der Wahrscheinlichkeit von 0.25 entstehen, ebenso rasch in den Grundzustand übergehen wie die bei der Singlettlöschung von Pyren durch DABCO gebildeten Ionenpaare $^1(^2Py^{\cdot-} \ldots {}^2DABCO^{\cdot+})$. In diesem Fall würde man tatsächlich erwarten, daß

$$k_r^i = 0.25 \cdot k_{rec}.$$

3.6. Gelöschte Systeme in Methanol

Ein großer Teil der in Acetonitril ausgeführten Experimente wurde auch in Methanol (CH_3OH) durchgeführt. Obwohl sich die Werte für Viskosität (η) und Dielektrizitätskonsante (ε) der beiden Lösungsmittel nicht allzusehr voneinander unterscheiden, hatten eigene vorläufige Experimente im System Py - DEA in CH_3OH schon erkennen lassen, daß mit unterschiedlichen Ergebnissen zu rechnen war. Dies bestätigte sich in letzter Zeit auch in Untersuchungen von Ottolenghi und Mitarbeitern.[78)79)]

Tabelle 8 Werte für Viskosität (η) und Dielektrizitätskonstante (ε) von CH_3CN und CH_3OH bei Zimmertemperatur (296 K).

	$\frac{\eta}{cP}$	ε
CH_3CN	0.344	37.5
CH_3OH	0.56	32.6

3.6.1. Löschung durch Donatoren

Py - DEA, - DMA, - 3,5 DMDMA

Wegen der geringeren Absorption von DEA und DMA in CH_3OH bei der Laserwellenlänge, $\varepsilon_{DEA}^{337.1}(CH_3OH) \approx 6\ M^{-1}\ cm^{-1}$, $\varepsilon_{DMA}^{337.1}(CH_3OH) \approx 2\ M^{-1}\ cm^{-1}$, konnten etwas höhere Löscherkonzentrationen als in CH_3CN gewählt werden, ohne daß die Anregung des Löschers zunahm. Mit $c_{DEA} = 0.03$ M und $c_{DMA} = 0.05$ M war gleichzeitig gewährleistet, daß die Löschung mindestens ebenso effektiv verlief wie mit $c_Q = 0.02$ M in CH_3CN, da die Geschwindigkeitskonstante der Löschungen in CH_3OH mit

$$k_Q = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

um etwa ein Drittel kleiner ausfällt als in CH_3CN. Die Konzentration von 3,5 DMDMA wurde gleich der von DMA zu 0.05 M gewählt, hier findet ebenso wie in CH_3CN keine Anregung des Löschers statt.

Bei der Löschung von Pyren mit DEA wurde in stationären Fluoreszenzexperimenten neben der Monomerenfluoreszenz eine rotverschobene, breite und unstrukturierte Emission mit Maximum bei $\lambda = 525$ nm gefunden. Eine ähnliche Emission war schon in früheren Experimenten mit anderen Akzeptoren beobachtet und als Exciplexfluoreszenz gedeutet worden.[25] Tatsächlich erwies sich in ns-Emissionsexperimenten das zeitliche Maximum dieser Emission gegenüber dem der Monomerenfluoreszenz verzögert, sodaß, unterstützt durch das spektrale Verhalten, die oben angegebene Deutung als gesichert betrachtet werden kann.

Die Auswertung des Abklingens dieser Emission wurde mit der zweifachen Faltung (s. Abschnitt 3.3.) durchgeführt und ergab bei Zimmertemperatur einen Wert von

$$\tau'_{Py\text{-}DEA}(CH_3OH) = (6.5 \pm 1)\ ns.$$

Die Löschung mit DMA führte zu einer Exciplexfluoreszenz, die um nahezu einen Faktor 2 stärker als im System Py - DEA war und eine etwas längere Abklingdauer besaß (s. Tabelle 9); bei der Verwendung von 3,5 DMDMA erhöhten sich noch einmal Exciplexlebensdauer und -quantenausbeute. Letztere wurde aus dem Verhältnis der Flächen unter dem (auf Wellenzahlen umgerechneten) Emissionsspektrum und den Werten von $\frac{\tau}{\tau_o}$ und $\phi_{Fo}(Py)$ bestimmt. Mit dem Flächenverhältnis $\frac{\phi'_F}{\phi_F} = 1.9$, mit $\frac{\tau}{\tau_o} = \frac{\phi_F}{\phi_{Fo}} \approx 0.006$ und $\phi_{Fo}(Py) \approx 0.6$[76] ergab sich

$$\phi'_{F\ Py\text{-}3,5DMDMA}(CH_3OH) \approx 0.007.$$

Entsprechend kleiner waren die Ausbeuten in den übrigen Systemen. (Genauigkeit der Angaben: ± 0.0005)

Tabelle 9 Exciplexlebensdauern und -quantenausbeuten bei der Löschung von Pyren in CH_3OH bei Zimmertemperatur

	$\frac{\tau'}{ns}$	ϕ'_F
Py - DEA	6.5 ± 1	0.0015 ± 0.0005
Py - DMA	8 ± 1	0.003 ± 0.0005
Py - 3,5 DMDMA	14 ± 1.5	0.007 ± 0.0005

Der Vergleich mit dem Wert für $\phi'_{F\ Py\text{-}3,5DMDMA}(CH_3CN) \approx 0.002$ zeigt, daß in CH_3OH eine deutlich stärkere (wenn auch absolut gesehen immer noch schwache) Exciplexfluoreszenz auftritt. Nach Knibbe[25] ist der Unterschied möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die relativ langen dielektrischen Relaxationszeiten in Alkoholen, $\tau_R(CH_3OH) \approx 47$ ps[80], die Löschung durch Elektronenübertragung unter Bildung eines

Ionenpaares (k_{si}, Abb. 3) stärker beeinträchtigen als die Bildung von Exciplexen, die aus dem Begegnungskomplex mit einer lösungsmittelunabhängigen Geschwindigkeitskonstante k_{se} entstehen.

Eine Temperaturerniedrigung der Proben führte sowohl zu einer Verlängerung der Monomerenlebensdauern (infolge verminderter Löschung, Tabelle 10) als auch der Exciplexlebensdauern (Tabelle 11). In den Systemen Py - DEA und Py - DMA wurde außerdem die Vergrößerung des mit dem Laser erzeugten Exciplexfluoreszenzsignals gemessen (Tabelle 12).

Tabelle 10 Viskosität (η) von CH_3OH bei verschiedenen Temperaturen[81] und gemessene Geschwindigkeitskonstanten k_Q

Temperatur	23°C	0°C	-20°C	-40°C
$\frac{\eta}{cp}$	0.56	0.82	1.16	1.75
$\frac{k_Q}{10^{10} M^{-1} cm^{-1}}$	1.1	0.75	0.55	0.3

Tabelle 11 Exciplexlebensdauern τ' (in ns) in Abhängigkeit von der Temperatur. Genauigkeit der Lebensdauern: $\approx \pm$ 10%

Temperatur	23°C	0°C	-20°C	-40°C
Py-DEA	6.5	12	17	20
Py-DMA	8	16	21	27
Py-3,5DMDMA	14	25	33	38 *

* etwas 3,5 DMDMA ausgefallen

Tabelle 12 Relative Exciplexfluoreszenzsignalhöhen I'_{Fl} in Abhängigkeit von der Temperatur, bezogen jeweils auf I'_{Fl} bei Zimmertemperatur

Temperatur	23°C	0°C	-20°C	-40°C
Py - DEA	1.0	1.2	1.25	1.3
Py - DMA	1.0	1.25	1.4	1.6

Während die Verlängerung der Lebensdauern unter Annahme temperaturunabhängiger Werte für k'_f (strahlenhafter Übergang in den Grundzustand) ein direktes Maß für die Vergrößerung der Quantenausbeuten ϕ'_F darstellt, wird die Höhe der mit dem Laser angeregten Exciplexfluoreszenzsignale durch 2 gegenläufige Effekte bestimmt: Die Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten der Löschung (k_Q) bei Abkühlung der Proben führt zu einem verlangsamten Aufbau der Exciplexkonzentration und damit zu einer geringeren Maximalkonzentration, gleichbleibende Lebensdauer τ' vorausgesetzt; die verlängerte Lebensdauer jedoch ermöglicht eine insgesamt höhere Maximalkonzentration und damit ein größeres Fluoreszenzsignal. Das etwas unterschiedliche Verhalten der Systeme Py - DEA und Py - DMA könnte z.T. auf den geringeren Einfluß des ersten Effektes im System Py - DMA aufgrund der dort vorhandenen höheren Löscherkonzentration zurückzuführen sein. Die Höhe der Signale in beiden Systemen wurde zusätzlich durch einen trivialen Effekt beeinflußt, nämlich die Veränderung des Absorptionsspektrums von Pyren in CH_3OH mit sinkender Temperatur und der damit verbundenen Veränderung der optischen Dichte (O.D. = $\varepsilon \cdot c$) der Proben bei der Laserwellenlänge. Eine Prüfung ergab, daß die O.D. der Proben bei Abkühlung von Zimmertemperatur auf -40°C um 14% zunahm, diese Veränderung verursacht im Laserexperiment schon von vornherein eine ~ 10% höhere Konzentration angeregter Zwischenprodukte im Meßbereich.

In noch stärkerem Maße als die Emissionssignale unterschieden sich die in CH_3OH erhaltenen Absorptionssignale von denen in CH_3CN. Zwar tauchten auch hier Zwischenprodukte mit Absorptionsbanden bei 385 nm und 492 nm (Py^-) sowie 412 nm ($^3Py^*$) auf (Abb. 53, 54, 55), doch hatten die Zeitfunktionen der Signale an diesen Stellen ein etwas anderes Aussehen als in CH_3CN: Das Absorptionssignal bei 492 nm wies 2 deutlich voneinander verschiedene Anteile auf, wobei der erste, schnell abklingende Teil nur größenordnungsmäßig 20 ns andauerte, der zweite, langsam abfallende Teil auf den ersten Blick dem bimolekularen Abklingen der Ionen in CH_3CN ähnelte (Abb. 56). Bei 412 nm dagegen wurde aufbauend auf einer schnellen Absorptionsstufe ein zweiphasiges Anwachsen des Signals gefunden. Einem relativ kurzen Anstieg folgte ein langsames "growing-in", hervorgerufen von verzögert gebildeten Triplettmolekülen (Abb. 56).

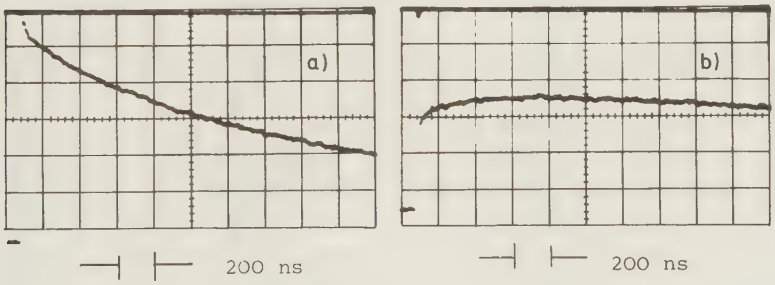


Abb. 56: Absorptionssignale bei der Laseranregung von Py - DEA $3 \cdot 10^{-2}$ M in CH_3OH
a) 492 nm, 10mV/d, V_o = 108 mV
b) 412 nm, 10mV/d, V_o = 114 mV

Ähnliche Beobachtungen waren auch von Ottolenghi und Mitarbeitern gemacht worden, allerdings hatten sie das zweiphasige Abklingen im System Py - DEA in CH_3OH erst bei tieferen Temperaturen (< 0^oC) festgestellt.[78] In einer ersten Erklärung des schnellen Abklingens der Signale im

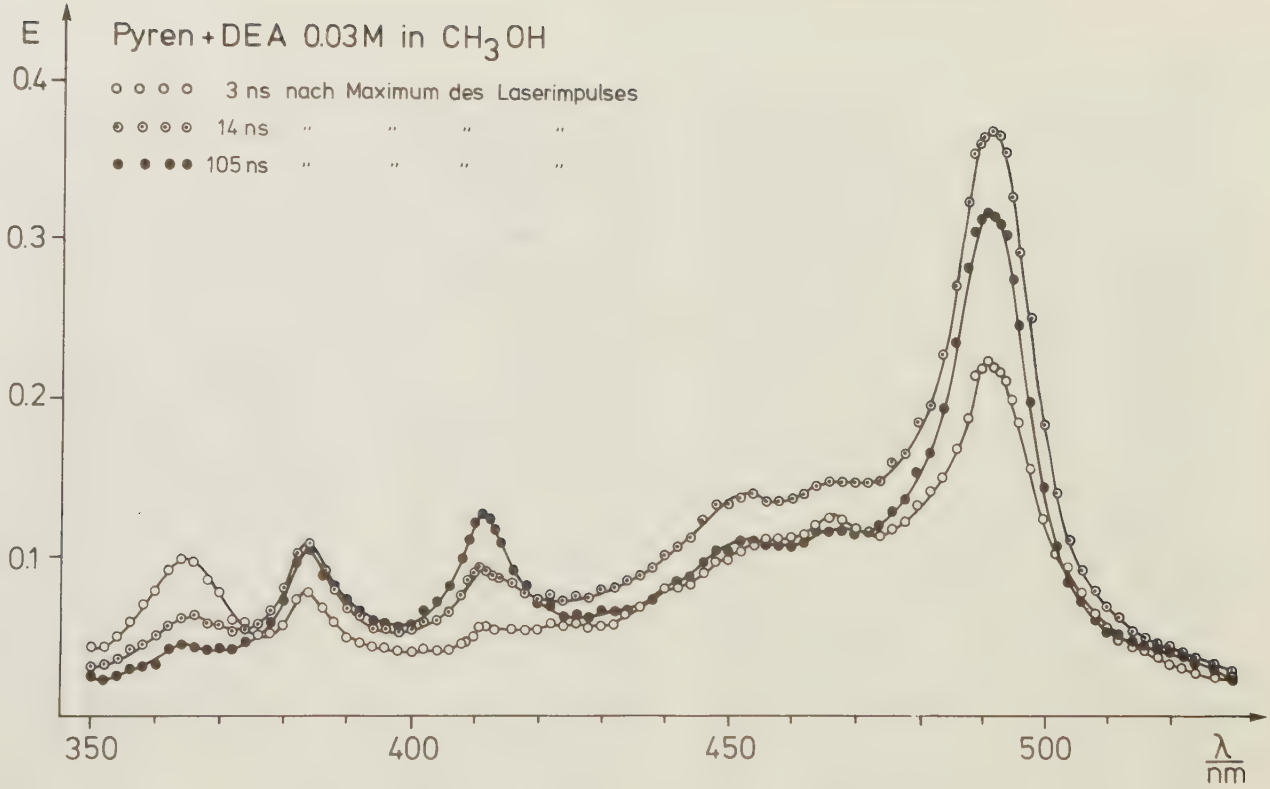


Abb. 53: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py + DEA in CH_3OH

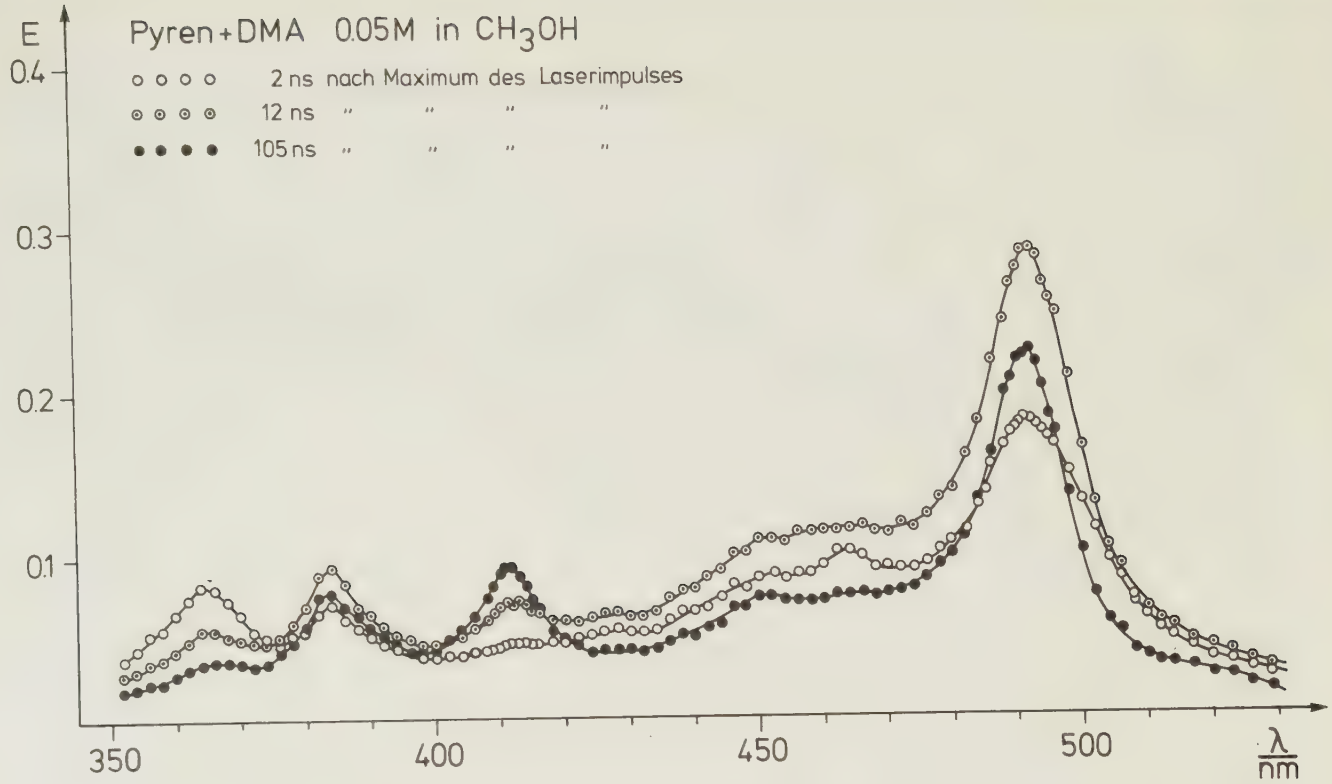


Abb. 54: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py DMA in CH_3OH

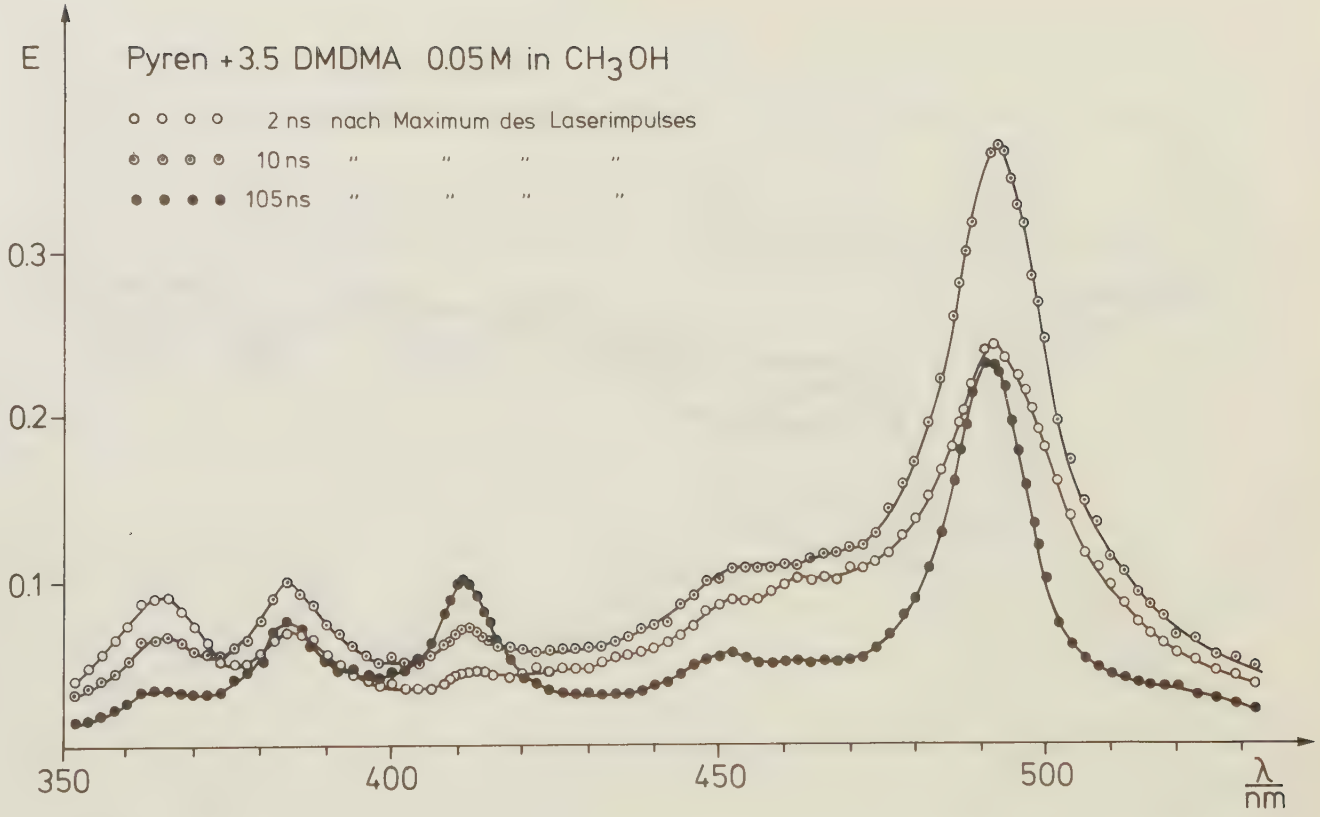


Abb. 55: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py + 3,5 DMDMA in CH_3OH

Wellenlängenbereich oberhalb $\lambda \approx 430$ nm gingen die Autoren davon aus, daß hier das Absorptionsspektrum der Zwischenprodukte bei kurzen Zeiten (etwa im Maximum der Signale) mit dem nach dem schnellen Abklingen gemessenen Spektrum identisch war und ebenso wie dieses das Absorptionsspektrum der Radikalionen $Py^{\cdot-}$ und $DEA^{\cdot+}$ darstellte. Damit sahen sie die physikalische Identität der Zwischenprodukte, die für schnelles und langsames Abklingen verantwortlich waren, als bewiesen an. Sie schlugen daraufhin vor, das schnelle Abklingen einer geminalen Ionenrekombination innerhalb primär erzeugter Singlettionenpaare zuzuordnen. (Im Gegensatz zu der in Abschnitt 3.5.1. beschriebenen geminalen Rekombination von Ionenpaaren, auf die nur indirekt, etwa durch Messung der Ausbeute an separierten Ionen, geschlossen wurde, bedeutete diese Zuordnung, daß man in CH_3OH den geminalen Rekombinationsprozeß direkt beobachten würde.) Der Übergang der Ionenpaare sollte dabei ausschließlich zum Grundzustand erfolgen, da keine entsprechende rasche, sondern nur eine "prompte" Triplettbildung beobachtet wurde, die noch vor der Bildung der Ionenpaare erfolgen sollte. Die Tatsache, daß das schnelle Abklingen im System Py - DEA in CH_3OH nicht bei Zimmertemperatur, sondern erst bei tieferen Temperaturen registiert werden konnte, wurde damit erklärt, daß nach Rechnungen von Mozumder[82] der Prozeß der geminalen Rekombination erst bei tieferen Temperaturen und/oder höherer Viskosität des Lösungsmittels in einem Zeitbereich ablaufen würde, der einer Beobachtung mit ns-Auflösung zugänglich ist.

Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit im System Py - DEA schon bei Zimmertemperatur deutlich das zweiphasige Abklingen beobachtet, wobei der schnell abklingende Teil schon etwa 10% des Gesamtsignals ausmachte (Abb. 56a, bei der Umrechnung auf Extinktionswerte werden große Absorptionsänderungen relativ vergrößert). Der Anteil der Spitze nahm sogar noch zu, wenn man vom System Py - DMA und Py - 3,5 DMDMA überging, er betrug dann 20% bzw. 40% am Gesamtsignal, jeweils gemessen bei 492 nm (Abb. 57a-c).

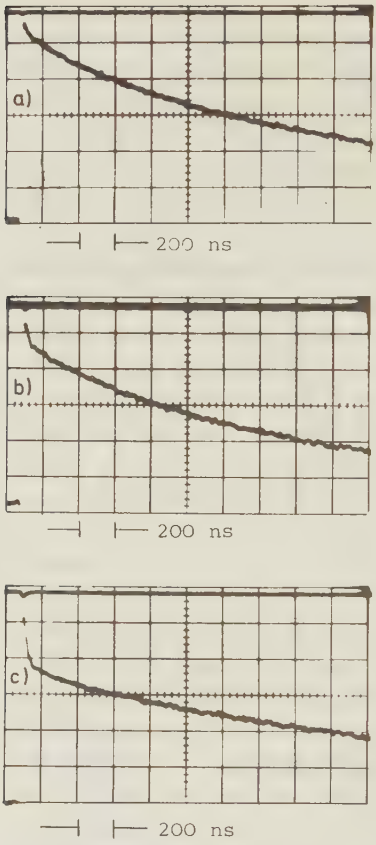


Abb. 57: Absorptionssignale von gelöschten Systemen in CH_3OH bei 492 nm

a) Py - DEA $3 \cdot 10^{-2}$ M, 10 mV/d, V_o = 81 mV
b) Py - DMA $5 \cdot 10^{-2}$ M, 10 mV/d, V_o = 84 mV
c) Py - 3,5DMDMA $5 \cdot 10^{-2}$ M, 10 mV/d, V_o = 85 mV

Zeitlich gedehnte Signale ließen außerdem erkennen, daß auch die Abklingdauer der schnell abfallenden Absorption in der angegebenen Reihenfolge zunahm (s. Tabelle 13) und damit in einen Zeitbereich fiel, in dem eine geminale Rekombination wahrscheinlich nicht mehr stattfindet. Zwar

geht mit Sicherheit auch in diesen Systemen ein Teil der ursprünglich erzeugten Ionenpaare in Konkurrenz zur Separierung in andere Zustände (z.B. den Grundzustand) über, wegen der höheren Viskosität von CH_3OH gegenüber CH_3CN kann man sogar erwarten, daß dieser Anteil größer ist als dort ($k_{sep} \approx 3.3 \cdot 10^9\ s^{-1}$ in CH_3OH), doch können diese geminalen Rekombinationen nur zur Verkleinerung der Signale führen, nicht aber zur Ausbildung der "Spitzen". Tatsächlich erwies sich die Höhe der Gesamtsignale im Vergleich zu den Signalen der entsprechenden Systeme in CH_3CN kleiner als dort, wobei die jeweiligen Verhältnisse $\frac{E_{max}^{492}(CH_3OH)}{E_{max}^{492}(CH_3CN)}$ nur sehr wenig, nämlich von etwa 0.75 (Py - DEA) auf etwa 0.70 (Py - 3,5 DMDMA), abnahmen (nach Korrektur bzgl. der etwas verschiedenen optischen Dichten der Proben bei der Laserwellenlänge).

Bei diesem Vergleich war davon ausgegangen worden, daß die Extinktionskoeffizienten der beteiligten Zwischenprodukte in den beiden Lösungsmitteln gleich und außerdem zeitunabhängig sind. Die folgende Beobachtung zeigt jedoch, daß zumindest die letztere der beiden Voraussetzungen in den Systemen in CH_3OH nicht erfüllt ist: Zwar folgte in allen Fällen die schnell abklingende Absorption dem Spektrum der jeweiligen Ionen ($\lambda > 430$ nm), doch war ihr relativer Anteil am Gesamtsignal nicht konstant. Je nach Wellenlänge der Messung war der Anteil größer oder kleiner, und zwar war er jeweils am kleinsten im Maximum der Py^--Absorption bei 492 nm, etwas größer bei kürzeren Wellenlängen und am größten, wenn man die Absorptionssignale an der längerwelligen Flanke der Py^--Absorptionsbande bei $\lambda \approx 505$ nm aufnahm. Diese wellenlängenabhängigen Unterschiede waren noch verhältnismäßig gering im System Py - DEA, nahmen jedoch in der Reihenfolge Py - DEA, Py - DMA, Py - 3,5 DMDMA deutlich zu. Eine Erklärung für dieses zunächst unverständliche Verhalten (das von Ottolenghi nicht beobachtet worden war) findet man bei genauer Betrachtung der in diesen Systemen

gemessenen zeitabhängigen Zwischenproduktspektren (Abb. 53, 54, 55, die Aufnahme der 3 Spektrensysteme erfolgte mit jeweils etwas unterschiedlicher Anregungsenergie, sodaß nur relative Vergleiche der Änderungen innerhalb der Systeme möglich sind). Man erkennt, daß in allen 3 Spektrensystemen die Gestalt der Absorptionsbande mit Maximum bei 492 nm (Py^-) nicht konstant bleibt, sondern zeitabhängig ist. Sie geht von einer verbreiterten Form im jeweils frühesten Spektrum zu der "normalen" Form im späteren Spektrum über. Das aber bedeutet, daß man es erst nach dem Abklingen der "Spitze" mit dem eigentlichen Absorptionsspektrum der Ionen zu tun hat (und erst dann mit Extinktionskoeffizienten rechnen kann, wie sie in CH_3CN wegen des Fehlens dieser Veränderungen schon von Anfang an vorliegen). Im davorliegenden Zeitbereich, der auch die Maxima der Signale einschließt, ändern sich die Extinktionskoeffizienten im Laufe der Zeit, wobei ihre Zeitabhängigkeit wiederum wellenlängenabhängig ist: Die Extinktionskoeffizienten sind im Maximum der Absorptionsbande bei 492 nm zu Anfang relativ am kleinsten und nehmen hier in ihrem Wert zu, wenn die Bande ihre eigentliche Form annimmt. Umgekehrt werden sie im Bereich der Flanken der Absorptionsbande durch die im Lauf der Zeit stattfindende Veränderung kleiner. Alle späteren Teile eines bei 492 nm aufgenommenen Absorptionssignals sind also gegenüber vorherliegenden relativ überhöht, bei einem Signal, das etwa bei 485 nm aufgenommen wird, ist es genau umgekehrt. Bei Messungen an der längenwelligen Flanke der Absorptionsbande kommt sogar noch hinzu, daß sich diese im Laufe der Zeit in Richtung kürzerer Wellenlängen bewegt (wie auch die anfängliche Verbreiterung der Bande ist diese Verschiebung besonders gut in den Spektren des Systems Py - 3,5 DMDMA zu erkennen), sodaß zusätzliche Verzerrungen der Signale eintreten müssen.

Glücklicherweise gibt es einen Wellenlängenbereich ohne große Struktur (λ = 430 ... 475 nm), in dem sich die eben beschriebenen Effekte kaum auswirken. Man kann daher davon

ausgehen, daß die hier aufgenommenen Absorptionssignale tatsächlich den Zeitverlauf der Konzentration an Zwischenprodukten wiedergeben. In der ersten Reihe der Abb. 58 sind die bei 475 nm gemessenen Signale der 3 untersuchten Systeme dargestellt, der Vergleich mit der 2. Zeile (492 nm) macht noch einmal die oben geschilderten Veränderungen deutlich. Außerdem erkennt man, wie in der Reihenfolge Py - DEA, Py - DMA, Py - 3,5 DMDMA mit wachsendem Anteil der "Spitze" (Tabelle 13) die Signalmaxima um jeweils ~ 2 ns zu kürzeren Zeiten wandern.* Dieses Verhalten läßt sich qualitativ mit der Zunahme der Prozesse, die für das schnelle Abklingen verantwortlich sind, erklären.

Eine logarithmische Auswertung des Abklingens der "Spitzen" ergab Zeiten zwischen 10 und 14 ns (Tabelle 13), allerdings sind diese Werte wegen der nicht möglichen Trennung von schnell und langsam abklingendem Anteil mit einem relativ großen Fehler behaftet.

Tabelle 13 Relative Anteile der schnell abklingenden Absorption (E_{Abkl}) am Gesamtsignal (E_{ges}) bei 475 nm und 492 nm; Abklingdauern der schnell abklingenden Absorption (475 nm).

	$\frac{E_{Abkl}}{E_{ges}}$ (492)	$\frac{E_{Abkl}}{E_{ges}}$ (475)	$\frac{\tau_{Abkl.}}{ns}$
Py - DEA	0.10 ± 0.02	0.20 ± 0.02	10 ± 4
Py - DMA	0.20 ± 0.02	0.35 ± 0.03	12 ± 4
Py - 3,5DMDMA	0.40 ± 0.03	0.55 ± 0.03	14 ± 4

Der Vergleich mit den Daten der Emissionsmessungen könnte

* Zur Orientierung sind sowohl der Zeitpunkt des Laserimpulsmaximums (durchgehender Strich) als auch die in den Spektren gewählten Meßzeitpunkte (gestrichelte Linien) angegeben.

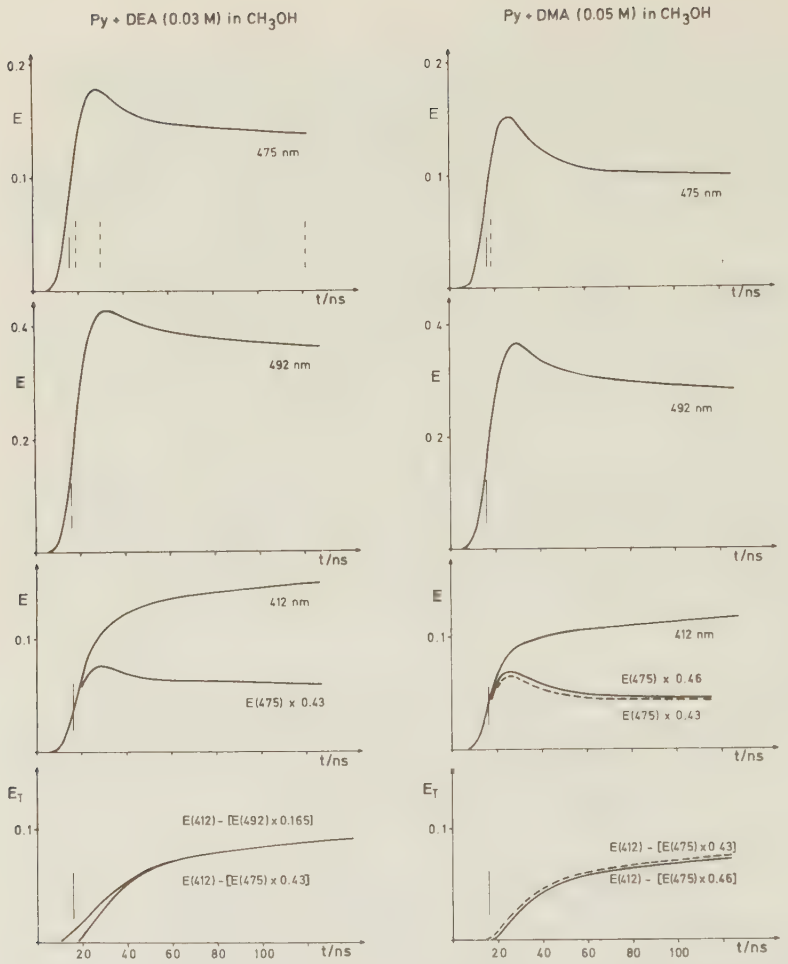
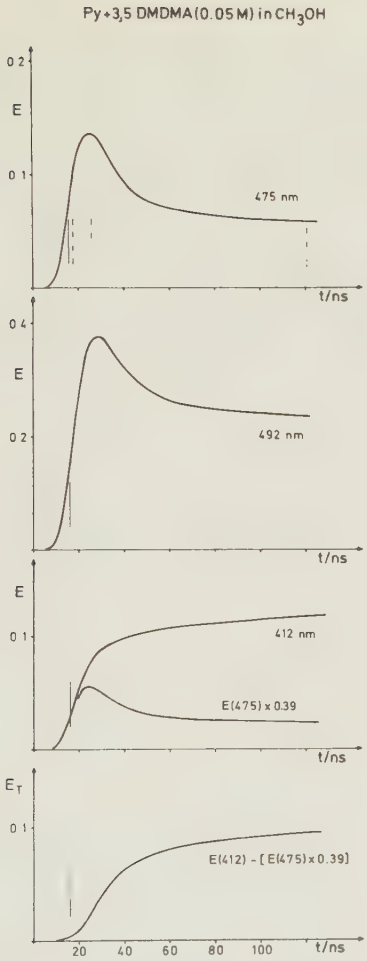


Abb. 58: Auf Extinktionswerte umgerechnete Absorptionssignale.
letzte Zeile: Triplettextinktion



zu Abb. 58: Py + 3,5 DMDMA in CH_3OH.
letzte Zeile: Triplettextinktion

nun eine andere Erklärung für das anfängliche schnelle Abklingen der Signale nahelegen, nämlich, daß es sich dabei um die Absorption der etwa mit den angegebenen Zeiten $\tau_{Abkl.}$ verschwindenden Exciplexe handelt.[79] Die Zunahme der Exciplexfluoreszenzsignalhöhe bei Wechsel des Löschers von 1:2:3 (Py - DEA : Py - DMA : Py - 3,5DMDMA) erfolgte in der Tat ganz ähnlich wie die Veränderung des entsprechenden schnell abklingenden Anteils der Absorptionssignale, die absoluten Ausbeuten der Exciplexe scheinen jedoch viel zu klein, um die beobachteten Extinktionen hervorzurufen (bei Annahme gleicher Extinktionskoeffizienten für Exciplexe und Ionen müßte im System Py - 3,5 DMDMA eine Maximalkonzentration von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ M an Exciplexen gebildet werden). Auch spricht das jegliche Fehlen eines schnellen Abklingens der Absorptionssignale im System Py - 3,5 DMDMA in CH_3CN trotz vorhandener Exciplexfluoreszenz dafür, daß zwischen "Spitze" und Exciplexen kein direkter Zusammenhang besteht. Es wurde daher weiter davon ausgegangen, daß das schnelle Abklingen der Signale der Desaktivierung von Ionen zugeordnet werden muß, auch wenn nicht eine geminale Rekombination dafür verantwortlich sein kann.

Besondere Aufmerksamkeit wurde wieder der Frage geschenkt, wie der zeitliche Aufbau von Triplettmolekülen $^3Py^*$ in diesen Systemen erfolgt. Die Entwicklung der Zwischenproduktspektren (Abb. 55, 56, 57) läßt erkennen, daß schon sehr früh eine deutliche Triplettabsorption mit Maximum bei $\lambda \approx 412$ nm einsetzt, die dann rasch anwächst. Andererseits konnte in Absorptionssignalen, die in diesem Wellenlängenbereich aufgenommen wurden, das für $\lambda > 430$ nm charakteristische schnelle Abklingen nicht beobachtet werden, woraus geschlossen werden muß, daß es durch eine entsprechend anwachsende Absorption verdeckt wird (bei einer "prompten" Triplettbildung nach Ottolenghi bliebe die "Spitze" auch hier erkennbar). Nach Trennung der wieder mit stark gedehnter Zeitbasis (20 ns/d) zusammen mit dem

"Zeitmarkenimpuls" aufgenommenen Signale bei 412 nm in Ionen- und Triplettanteil (Abb. 58 letzte Reihe) läßt sich der rasche Triplettaufbau gut verfolgen. Insbesondere zeigt der Vergleich mit den Ionensignalen (475 nm), daß deren schnelles Abklingen zu Anfang und der beobachtete Triplettaufbau im gleichen Zeitraum erfolgen, so daß der Schluß naheliegt, daß die beiden Phänomene ursächlich zusammenhängen (ähnlich wurde auch im Fall der langsamen Triplettbildung durch homogene Ionenrekombination argumentiert). Allerdings zeigt der Vergleich der in den 3 Systemen gebildeten Triplettausbeuten, daß das Abklingen der Ionen nicht ausschließlich zu Molekülen im Triplettzustand führt: Obwohl bei den gezeigten Signalen die absolute Höhe der Spitze im System Py - DMA höher ist als im System Py - DEA, findet im letzteren eine stärkere Triplettbildung statt. Entscheidend für die Ausbeute an rasch gebildeten Triplettmolekülen ist daher, in welchem Maße der Übergang in den Triplettzustand mit anderen, die Ionen desaktivierenden Prozessen konkurrieren muß.

Der Vergleich mit den Signalen der jeweils gleichen Systeme in CH_3CN (Abb. 44) macht noch einmal deutlich, wie stark sich der Wechsel des Lösungsmittels auf die Entwicklung der verschiedenen Zwischenprodukte auswirkt. Offen bleibt dabei noch, welche spezifische(n) Eigenschaft(en) des Methanols (oder anderer Alkohole, in denen ähnliche Phänomene beobachtet wurden[79]) die z.T. beträchtlichen Änderungen gegenüber den Ergebnissen in CH_3CN hervorruft.

Entgegen den Ergebnissen von Ottolenghi[78] wurde auch in CH_3OH eine verzögerte Triplettbildung gefunden, hervorgerufen aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine homogene Rekombination von ins Volumen diffundierten Radikalionen. Wie jedoch schon an dem relativ flachen Anstieg der Triplettkonzentration in den Signalen der Abb. 58 nach Beendigung des raschen Aufbaus zu erkennen ist, spielt diese langsame Triplettbildung in CH_3OH nicht mehr die ent-

scheidende Rolle; eine Trennung der Signale der Abb. 56 (200 ns/d) bestätigte diesen Eindruck. Zwei Gründe können hierfür verantwortlich gemacht werden: Die Konzentration der Ionen, die für eine bimolekulare Rekombination zur Verfügung stehen, ist wegen des schnellen Abklingens zu Anfang sowie der von vorneherein im Vergleich zu CH_3CN kleineren Ausgangskonzentration geringer. Außerdem ergab die Auswertung der langsam abfallenden Ionensignale bei 492 nm, daß der bimolekularen Reaktion ein zusätzlicher, Ionen desaktivierender Prozeß überlagert ist. Die auf diese Weise verschwundenen Ionen stehen für die Triplettbildung nicht mehr zur Verfügung.

Die zusätzliche Reaktion kann so stark mit der Rekombination konkurrieren, daß in der 1/E-Auftragung schon sehr bald ein deutliches Abbiegen der Kurve nach oben erfolgt. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, Geschwindigkeitskonstanten k_r^i für die bimolekulare Reaktion zu bestimmen, die man mit dem nach Gleichung (28) bestimmten k_{rec} hätte vergleichen können. Geht man umgekehrt davon aus, daß k_r^i auch in CH_3OH in der Nähe von 0.75 k_{rec} liegt, so erhält man mit $k_{rec} \approx 3.6 \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$:

$$k_r^i \approx 2.7 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}\ .$$

Allerdings ist zu berücksichtigen, daß in CH_3OH beim Zusammentreffen von Ionen in einem Gesamtsinglettspinzustand die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in den Grundzustand größer ist als in CH_3CN (k_{sep} ist kleiner als dort), sodaß der oben angegebene Wert nur eine untere Grenze darstellt.

Eine weitere Herabsetzung der durch homogene Ionenrekombination gebildeten Triplettausbeute konnte durch eine Temperaturerniedrigung der Proben erreicht werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ottolenghi (Py - DEA) nahm dabei der schnell abklingende Ionenanteil in allen 3 Systemen bei etwa gleichbleibender Gesamtsignalhöhe stark zu (Tabelle 14;

Abb. 60), sodaß bei -40°C nur noch eine relativ kleine Konzentration an Ionen für eine homogene Ionenrekombination zur Verfügung stand. Mit der Zunahme des schnell abklingenden Ionenanteils wurde auch eine Verlängerung der zugehörigen Abklingdauer beobachtet. Wie man der Tabelle 14 entnehmen kann, erfolgte diese Verlängerung nicht in dem Maße, wie der Anteil der "Spitze" zunahm.

Tabelle 14 Relativer Anteil der schnell abklingenden Absorption am Gesamtsignal bei 492 nm und zugehörige Abklingdauer in Abhängigkeit von der Temperatur.

	23°C		0°C		-20°C		-40°C	
	$\frac{E_{Abkl}}{E_{ges}}$	$\frac{\tau_{Abkl}}{ns}$	$\frac{E_{Abkl}}{E_{ges}}$	$\frac{\tau_{Abkl}}{ns}$	$\frac{E_{Abkl}}{E_{ges}}$	$\frac{\tau_{Abkl}}{ns}$	$\frac{E_{Abkl}}{E_{ges}}$	$\frac{\tau_{Abkl}}{ns}$
Py - DEA	0.10	10	0.25	16	0.35	20	0.55	24
Py - DMA	0.20	12	0.35	18	0.55	23	0.75	26
Py - 3,5DMDMA	0.40	14			0.80	30		

Relative Unsicherheit der Werte wie in Tabelle 13

Die Zunahme des schnell abklingenden Anteils am Gesamtsignal kann damit erklärt werden, daß die Temperaturabhängigkeit der für dieses Abklingen verantwortlichen Prozesse, wie sie sich in der Veränderung der Abklingdauer wiederspiegelt, geringer ist als die der Diffusion der Ionen ins Volumen. Nimmt man k_{sep} als Maß für den letzteren Vorgang, so gilt tatsächlich

$$\frac{k_{sep}\ (-40^{\circ}C)}{k_{sep}\ (23^{\circ}C)} \approx \frac{1}{4} < \frac{1/\tau_{Abkl}\ (-40^{\circ}C)}{1/\tau_{Abkl}\ (23^{\circ}C)} \approx \frac{1}{2.5}$$

Auch innerhalb der das schnelle Abklingen der Ionen verursachenden Prozesse finden Verschiebungen relativ zueinander statt. So stieg die mit dem Abklingen verbundene Triplettbildung bei Temperaturerniedrigung zwar an (Abb. 59), doch erfolgte diese Zunahme nicht im gleichen Maße, wie die Höhe der "Spitze" anwuchs. Daraus muß geschlossen werden, daß bei tiefen Temperaturen das schnelle Abklingen in stärkerem Maße zum Grundzustand verläuft als bei Zimmertemperatur.

Ganz im Gegensatz zu den Beobachtungen von Ottolenghi zeigen die Triplettsignale der Abb. 59, daß auch bei tiefer Temperatur von einer nur "prompten" Triplettbildung keine Rede sein kann.

Py - DABCO

Bei der Singlettlöschung von Pyren mit DABCO in CH_3CN war eine sehr schnelle geminale Rekombination der ursprünglich erzeugten Ionenpaare gefunden worden (Abschnitt 3.5.2.), die hauptsächlich zum Grundzustand verlief. Ausgehend von diesem Ergebnis stellte sich die Frage, wie sich die Prozesse, die ein Abklingen von Ionen in CH_3OH im ns-Bereich bewirkten, auf dieses System in Methanol auswirken würden.

Die erste Feststellung bei der Untersuchung dieses Systems war, daß die Geschwindigkeitskonstante der Löschung deutlich kleiner ausfiel, als aus dem Viskositätsverhältnis von CH_3CN und CH_3OH zu erwarten war. Die Auswertung der Fluoreszenzabklingdauer ergab zusammen mit $\tau_o = (295 \pm 6)$ ns

$$k_Q = (0.96 \pm 0.1) \cdot 10^9 \ M^{-1} \ s^{-1} \ .$$

(Es sei daran erinnert, daß bei der Löschung durch aromatische Amine eine Geschwindigkeitskonstante von $k_Q \approx 1.1 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ gefunden worden war.) Der Grund für die kleine Geschwindig-

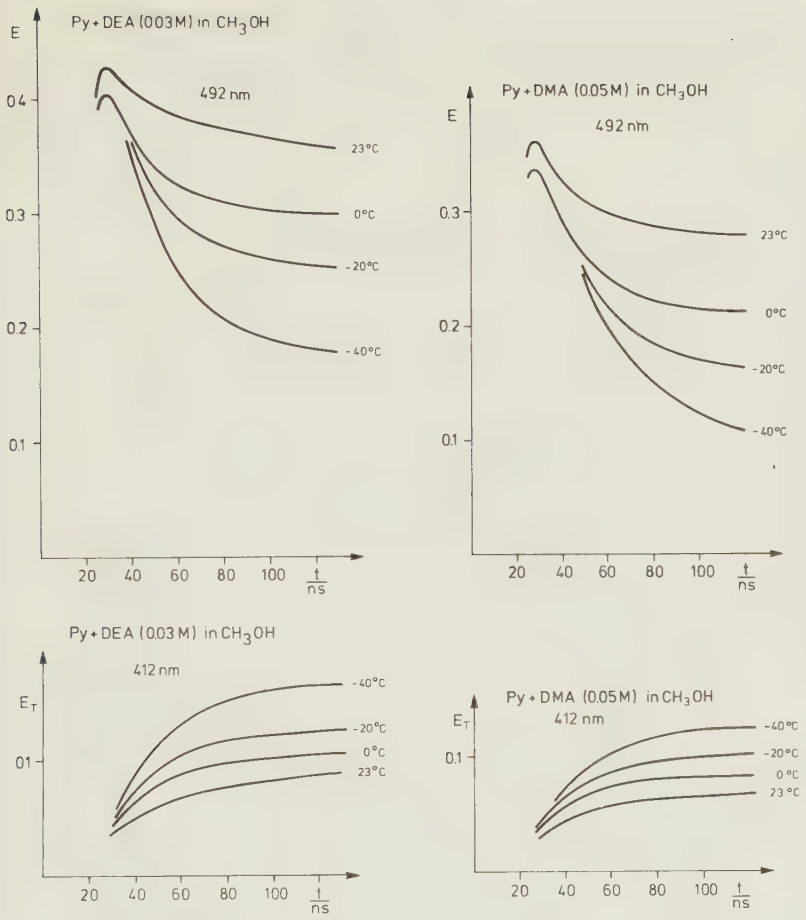


Abb. 59: Absorptionssignale bei Temperaturvariation.
letzte Zeile: Triplettextinktion

keitskonstante liegt in der Ausbildung von Wasserstoffbrücken jeweils zwischen dem Proton der OH-Gruppe eines Methanolmoleküls und einem Stickstoffatom von DABCO

Auf diese Weise wird die Diffusion der DABCO-Moleküle in CH_3OH stark beeinträchtigt mit der Konsequenz, daß sie angeregte Pyrenmoleküle weniger effektiv löschen. Als Folge dieser geringen Löschung ($\frac{\tau}{\tau_0} \approx \frac{1}{10}$ bei c_Q = 0.03 M) wurden in den ns-Absorptionsexperimenten noch relativ starke S_1-S_n-Absorptionssignale gefunden, beispielsweise betrug die gemessene Extinktion im Maximum der S_1-S_n-Absorption noch $E_{S_1}^{365}$ = 0.41. Bei anderen Wellenlängen war diese Absorption zwar entsprechend dem S_1-S_n-Spektrum kleiner, aber möglicherweise groß genug, um andere kleine Absorptionssignale mit ähnlicher Abklingdauer zu verdecken. So wurde zwar bei der Suche nach den Ionen als Zwischenprodukte eine Absorption bei 492 nm (Py^-) gefunden, die jedoch aus den eben genannten Gründen im wesentlichen $^1Py^*$ zugeschrieben werden mußte. Die entscheidende Beobachtung war jedoch, daß nach dem Abklingen der S_1-S_n-Absorption kein langlebiges Signal übrigblieb, das man den Ionen hätte zuschreiben können. Daraus mußte der Schluß gezogen werden, daß auch in diesem System der Mechanismus eine Rolle spielt, der schon bei den übrigen Experimenten in CH_3OH ein schnelles Abklingen der Ionen bewirkt hatte. Andererseits ergab eine Messung bei 412 nm, daß die Konzentration an Triplettmolekülen, die nicht durch normales ISC von $^1Py^*$ gebildet worden sein konnten, etwa $1 \cdot 10^{-6}$ M betrug; sie war damit deutlich höher als die im gleichen System in CH_3CN gefundene Konzentration von $4 \cdot 10^{-7}$ M. Das aber bedeutet, daß der zusätzliche Prozeß, der in Methanol zu einem vollständigen Abklingen der Ionenkonzentration innerhalb kürzester Zeit (< 10 ns) führte, auch eine zusätzliche rasche Bevölkerung des Triplettzustandes bewirkte. Dieser Befund steht ganz in Einklang mit den Ergebnissen der Löschexperimente mit aromatischen Aminen in Methanol.

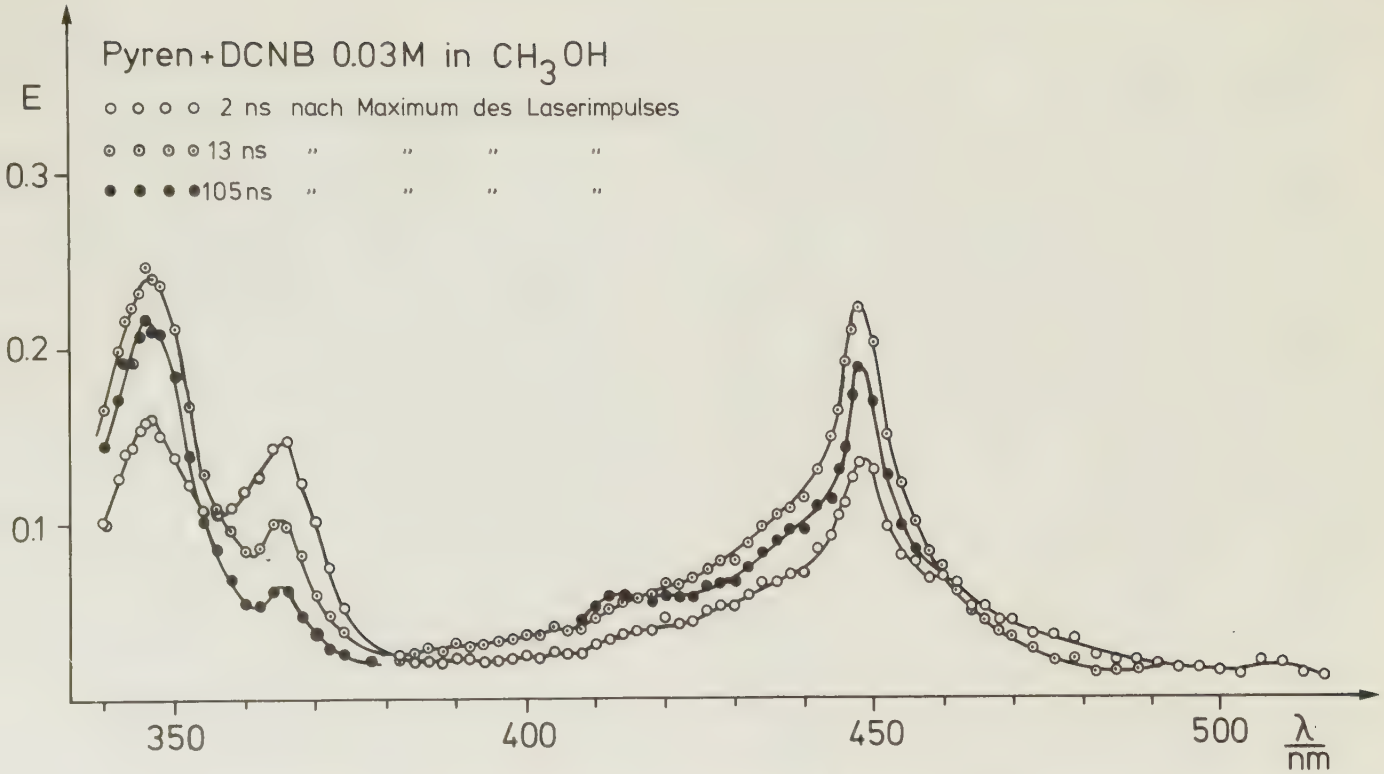


Abb. 60: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py + DCNB in CH_3OH

3.6.2. Löschung durch Elektronenakzeptor

Py - DCNB

Bei der Löschung von Pyren durch Elektronendonatoren in CH_3OH wurde bekanntlich eine Verbreiterung der Absorptionsbande von Py^- bei frühen Zeiten beobachtet, die erst nach Abklingen der "Spitze" verschwunden war. Dabei war die Verbreiterung umso stärker, je ausgeprägter die Spitze auftrat. Leider konnte in diesen Experimenten nicht festgestellt werden, ob auch die Absorptionsbanden der entsprechenden Radikalkationen im ersten Zeitbereich verbreitert waren, da ihr Absorptionsspektrum im untersuchten Wellenlängenbereich keine so ausgeprägte Struktur besitzt wie das von Py^-; außerdem sind ihre Extinktionskoeffizienten beträchtlich kleiner. So bestand die Hoffnung, diese Frage in einem Experiment zu klären, in dem die Löschung mit DCNB durchgeführt wurde, da in diesem Fall beide Ionenarten, Py^+ und $DCNB^-$, ein stark strukturiertes Spektrum mit ausreichender Trennung der stärksten Banden voneinander besitzen.

Die Ergebnisse dieses Experiments brachten jedoch keine eindeutige Klärung: Zwar führte auch die Löschung mit DCNB zum Auftreten der "Spitzen" auf den Absorptionssignalen der Ionen, doch war ihr Anteil am Gesamtsignal mit ca. 7% noch kleiner als im Fall der kleinsten Spitze bei den elektronendonatorgelöschten Systemen (Py - DEA); so konnte schon von vorneherein keine starke Verbreiterung der Ionenbanden erwartet werden. Hinzu kam, daß wegen der begrenzten Löslichkeit von DCNB in CH_3OH nur eine Löscherkonzentration von c_Q = 0.03 M verwendet werden konnte. Dies hatte zur Folge, daß sich insbesondere die Absorptionsbande von $DCNB^-$ mit Maximum bei 345 nm im ersten Zeitbereich mit einer S_1-S_n-Absorption überlappte (s. Spektren in Abb. 60), sodaß schon dadurch eine Verbreiterung eintrat, die aber nichts mit dem gesuchten Effekt zu tun hatte. Die Halbwertsbreite

der Py^+-Absorptionsbande bei 447 nm erwies sich von vorneherein als zu groß, um eine anfängliche Verbreiterung mit Sicherheit feststellen zu können.

Der Vergleich mit den Absorptionssignalen des gleichen Systems in CH_3CN ergab außerdem, daß in CH_3OH eine deutlich kleinere Ionenausbeute erreicht wurde, das Extinktionsverhältnis bei 447 nm betrug

$$\frac{E_{max}^{477}\ (CH_3OH)}{E_{max}^{447}\ (CH_3CN)} = 0.40$$

Selbst bei Annahme eines kleineren Extinktionskoeffizienten von Py^+ in CH_3OH, wodurch das Verhältnis der Ionenausbeuten vielleicht auf ~ 0.50 verändert werden könnte, muß ein großer Teil der Ionen verschwunden sein, bevor das Absorptionssignal sein Maximum erreicht hat. Da andererseits kein entsprechendes größeres Verhältnis der anfänglichen Absorptionsstufen bei 412 nm gefunden wurde, kann die kleinere Ionenausbeute nicht mit einer verstärkten Triplettbildung begründet werden. Es wird daher angenommen, daß die geminale Rekombination einen größeren Teil der bei der Löschung von $^1Py^*$ entstandenen Ionenpaare schnell zum Grundzustand desaktiviert als in CH_3CN. Möglicherweise könnte auch eine Reaktion von $DCNB^-$ mit dem Lösungsmittel stattfinden (die Probe wies nach einiger Zeit Veränderungen sowohl im Absorptions- als auch im Fluoreszenzspektrum auf), es bliebe dann aber zu klären, wie hierbei auch das Kation schnell verschwinden kann. Die Auswertung des langsamen Abklingens der Ionen bei 447 nm ergab, daß dieses nach außen hin nach einer 2. Ordnung erfolgte, da die 1/E-t-Auftragung zu einer Geraden bis etwa 5 µs führte. Allerdings errechnete sich aus der Steigung von

$$\tan \alpha = (3.7 \pm 0.1) \cdot 10^6\ s^{-1}$$

mit $\varepsilon_{Py^+} + \varepsilon_{DCNB^-} \approx 5 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ eine Geschwindigkeits-

konstante, deren Wert mit

$$k = (5.4 \pm 0.2) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

viel zu hoch lag, als daß man ihn allein einer bimolekularen Rekombination von Py^+ und $DCNB^-$ zuschreiben könnte. Mit $k_{rec} = (3.6 \pm 0.3) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ und $\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id}} \approx 0.5$ (s.o.) würde man aus Gl. (29) einen Wert von

$$k_r^i(\text{theoret}) = (3.2 \pm 0.3) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

erwarten. Offenbar laufen weitere Reaktionen ab, die zufälligerweise das Abklingen des Signals so beeinflußten, daß die Auswertung auf eine Reaktion 2. Ordnung deutete.

3.6.3. Löschung durch Elektronendonator und -akzeptor

Py - DEA - DCNB

Wie in den letzten Abschnitten gezeigt wurde, überführte die geminale Rekombination in den einfach-gelöschten Systemen in CH_3OH mehr Ionenpaare in Konkurrenz zur Separation in Grundzustands- und $^3Py^*$-Moleküle als in CH_3CN. Außerdem bewirkte ein zusätzlicher Prozeß, daß diese Übergänge noch einige Nanosekunden, nachdem die Ionen erzeugt worden waren, stattfanden ("Spitzen"). In das Volumen diffundierte Ionen konnten homogen rekombinieren und verzögerte Triplettmoleküle $^3Py^*$ erzeugen. Nach den Ergebnissen in CH_3CN war nun zu erwarten, daß auch in CH_3OH die homogene Ionenrekombination (und damit die verzögerte Triplettbildung) in einem gemischt-gelöschten System unterbunden werden konnte. Auch die Prozesse, die ein schnelles Abklingen der Ionen und damit eine entsprechende schnelle Triplettbildung verursachten, sollten sich in gewissem Maße herabsetzen lassen, sodaß im Vergleich zu den einfach-gelöschten Systemen nur noch wenige Moleküle schnell in den

Triplettzustand gelangen sollten. Das Experiment bestätigte diese Erwartungen: Mit Konzentrationen $c_D = c_A = 1.5 \cdot 10^{-2}$ M wurde in der Gegend maximaler $^3Py^*$-Absorption kein "growing-in" verzögert gebildeter Triplettmoleküle mehr beobachtet, da die Ionen Py^+ und Py^- mit Geschwindigkeitskonstanten

$$k_D \approx k_A \approx 1.1 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

desaktiviert wurden. (Zu einer genauen Bestimmung von k_D und k_A müßten kleinere Löscherkonzentrationen gewählt werden, im Hinblick auf die Triplettbildung wurde dies hier jedoch unterlassen.) Dagegen wurde im Spektrum, das nach Abklingen der Pyrenionen aufgenommen worden war, eine Absorption von Triplettmolekülen gefunden, die schnell gebildet worden sein müssen. Der Abb. 61 entnimmt man, daß ihre Konzentration etwa $1.5 \cdot 10^{-6}$ M betrug. Dieser Wert ist deutlich kleiner als im entsprechenden einfach-gelöschten System Py - DEA zum Zeitpunkt maximaler Py^--Konzentration ($c_T \approx 3 \cdot 10^{-6}$ M, s. Abb. 53); andererseits ist er aber immer noch größer als im gemischt-gelöschten System Py - DEA - DCNB in CH_3CN ($c_T \approx 7 \cdot 10^{-7}$ M), obwohl dort mit $c_D = c_A = 1 \cdot 10^{-2}$ M und $k_D \approx k_A \approx 1.5 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ etwa gleiche Desaktivierungsbedingungen für die Pyrenionen herrschten. Es muß daher geschlossen werden, daß in Konkurrenz zur Desaktivierung von Py^+ und Py^- der Prozeß, der in den einfach-gelöschten Systemen in CH_3OH das schnelle Abklingen der Ionen verursacht und entsprechend rasch Triplettmoleküle entstehen läßt, hier z.T. noch wirksam werden konnte. Das bedeutet aber, daß im Vergleich zu CH_3CN auch weniger Löscherionen nach dem Abklingen von Py^+ und Py^- vorhanden sein sollten. Ein entsprechender Vergleich der beiden jeweils spätesten Spektren der Abb. 50 und 61 zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist; ein Vergleich zweier unter gleichen Bedingungen aufgenommener Signale z.B. bei 447 nm ergab, daß die Extinktion der Löscherionen in CH_3OH nur ca. 50% derjenigen in CH_3CN betrug. Dieser Unterschied kann auf keinen Fall allein durch die

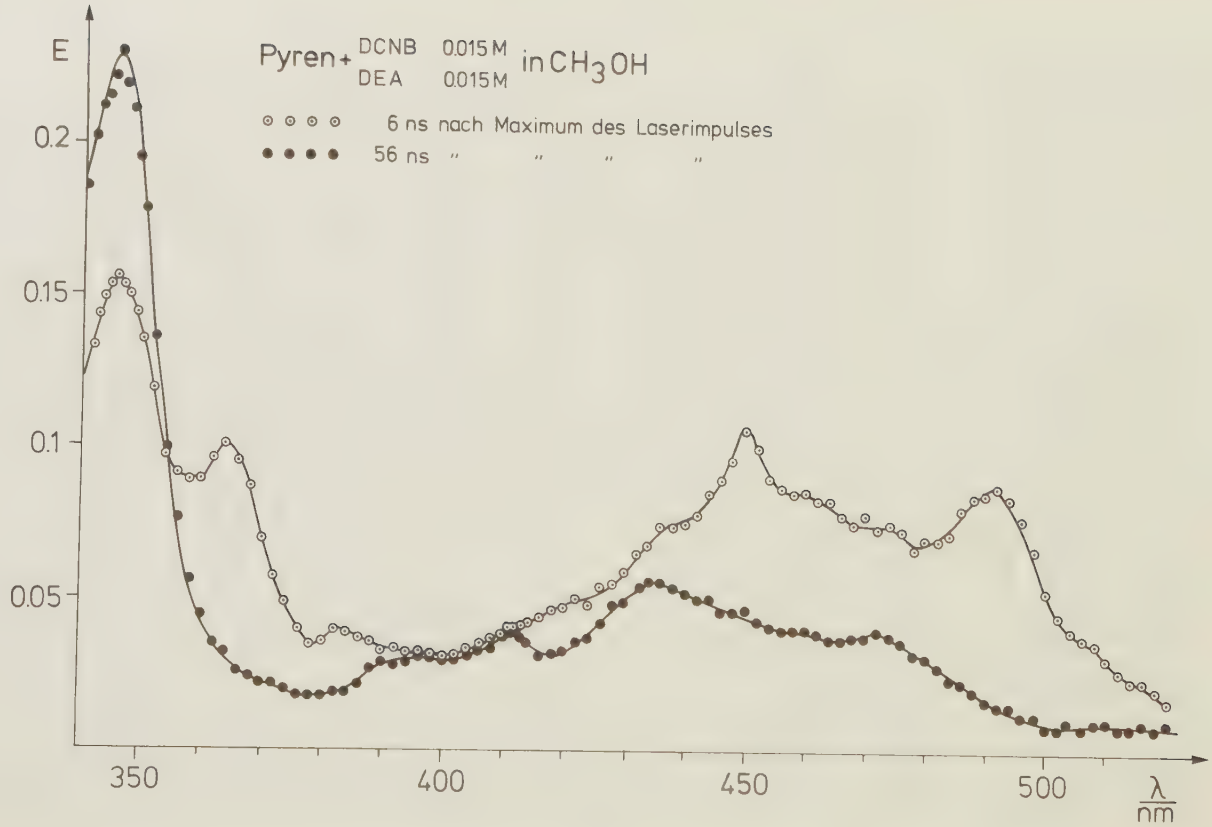


Abb. 61: Zwischenproduktabsorptionsspektren bei der Anregung von Py + $\frac{\text{DCNB}}{\text{DEA}}$ in CH_3OH

etwas stärkere Triplettbildung in CH_3OH verursacht worden sein; auch eine etwaige stärkere geminale Rekombination zum Grundzustand in CH_3OH kann nicht zur Erklärung herangezogen werden, da in diesem Fall auch schon die Maximalkonzentration der Ionen Py^+ und Py^- im selben Maße kleiner sein müßte, was nicht beobachtet wurde. (Ein direkter Vergleich ist hier leider nicht möglich, da die Höhe der erreichten Py^+- bzw. Py^--Konzentration stark von den tatsächlichen Desaktivierungskonstanten $k_D \cdot c_D$ bzw. $k_A \cdot c_A$ abhängt.) Es muß daher angenommen werden, daß einige der im 1. Reaktionsschritt bei der Löschung von $^1Py^*$ gebildeten Ionen A^- bzw. D^+ mit den bei der anschließenden Desaktivierung der Pyrenionen erzeugten D^+ und A^- rekombinieren, bevor sie den ursprünglich gebildeten Begegnungskomplex verlassen haben:

$$Py^-...DEA^+ + DCNB \xrightarrow{k_A c_A} Py...DCNB^-...DEA^+ \xrightarrow{k_{ig}} Py + DCNB...DEA \qquad (34'a)$$

$$Py^+...DCNB^- + DEA \xrightarrow{k_D c_D} Py...DEA^+...DCNB^- \xrightarrow{k_{ig}} Py + DEA...DCNB \qquad (34'b)$$

In einem solchen Fall wäre auch die Ausbeute an Löscherionen von den Einwaagekonzentrationen an A und D abhängig.

3.7. Gelöschte Systeme in weiteren, polaren Lösungsmitteln

Im folgenden sind einige Experimente beschrieben, die dazu beitragen sollten, aufzuklären, welche Eigenschaft(en) des Methanols für das Auftreten der "Spitze" in diesem Lösungsmittel verantwortlich ist (sind). Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter den folgenden Gesichtspunkten ausgesucht:

1) Ähnliche Dielektrizitätskonstante und gleiche oder höhere Viskosität wie CH_3OH
2) gleiche oder längere dielektrische Relaxationszeit τ_R wie CH_3OH
3) ähnliche Flüssigkeitsstruktur (Wasserstoffbrücken) und Fähigkeit, Protonen abzuspalten.

Lösungsmittel, die eine dieser Forderungen erfüllen, sind:

zu 1) N,N-Dimethylformamid (DMF) $\varepsilon = 37.1$ bei 23^oC
$\eta = 0.80$ cP bei 23^oC

zu 2) N-Methylformamid (NMF) $\tau_R = 123$ ps[80)]

zu 3) Wasser (H_2O) (leider erwies sich die Löslichkeit von Pyren in H_2O als nicht ausreichend, so daß ein H_2O/CH_3CN-Gemisch mit Molaritätsverhältnis 4.7:1 verwendet wurde).

Py - DEA 0.02 M in DMF

Die Löschung von Pyren durch DEA in DMF führte nicht zum Auftreten einer Spitze auf dem Ionensignal, ein Beweis, daß sie in CH_3OH nicht allein durch die höhere Viskosität gegenüber CH_3CN hervorgerufen wird.

Dagegen traten in DMF die gegenüber CH_3CN erwarteten Änderungen ein: Wegen der höheren Viskosität mußte mit einer kleineren Ionenausbeute gerechnet werden, mit

$$k_{sep}(DMF) \approx \frac{\eta_{CH_3CN}}{\eta_{DMF}} \cdot k'_{sep}(CH_3CN) \approx 3 \cdot 10^9 \ s^{-1}$$

und $\left(\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id\ CH_3CN}}\right) \approx 0.8$ wurde erwartet, daß sie in DMF bei Annahme einer gleich großen Geschwindigkeitskonstante k_{id} wie in CH_3CN

$$\left(\frac{k_{sep}}{k_{sep} + k_{id\ DMF}}\right) \approx 0.63$$

betragen sollte, sodaß sich ein Verhältnis der Ionenausbeuten in DMF und CH_3CN von

$$\frac{c_{imax}(DMF}{c_{imax}(CH_3CN)} \approx 0.80$$

ergeben müßte. Der im Experiment gefundene Wert,

$$\frac{E^{495}_{imax}\ (DMF)}{E^{492}_{imax}\ (CH_3CN)} = 0.58$$

kann in Anbetracht der Unsicherheiten bei der Abschätzung des erwarteten Verhältnisses und eventueller Extinktionskoeffizientenunterschiede als Bestätigung der gemachten Vorstellung dienen. Zu erwähnen ist noch die (ebenfalls erwartete) Beobachtung, daß das Abklingen der Ionen und der verzögerte Aufbau der durch homogene Ionenrekombination gebildeten Triplettmoleküle deutlich langsamer als in CH_3CN erfolgten.

Py - 3,5 DMDMA 0.05 M in NMF

Trotz der Verwendung von 3,5 DMDMA, mit dem in CH_3OH die ausgeprägtesten "Spitzen" beobachtet worden waren, konnte auch bei der Löschung von Pyren in NMF kein anfängliches schnelles Abklingen der Ionen gefunden werden. Trotz der hohen Dielektrizitätskonstanten von NMF ($\varepsilon \approx 185$) kann man dieses Ergebnis dahingehend deuten, daß auch eine lange dielektrische Relaxationszeit allein keine hinreichende

Voraussetzung für das Auftreten der "Spitze" ist. (Wahrscheinlich ist sie dafür auch nicht notwendig, s.u..)

Die Ionenausbeute in NMF fiel mit 45% im Vergleich zum System Py - 3,5 DMDMA in CH_3CN (d.h. ≈ 40% verglichen mit Py - DEA in CH_3CN) zumindest qualitativ im richtigen Verhältnis aus. Leider konnte kein genauer Wert für die Viskosität dieses Lösungsmittels bei Zimmertemperatur gefunden werden, vermutlich liegt η (NMF) zwischen Werten für Formamid ($\eta \approx 3.5$ cP) und Dimethylformamid ($\eta = 0.80$ cP) sodaß von daher mit einer noch etwas kleineren Ionenausbeute als in DMF gerechnet werden mußte. (Der Einfluß der höheren Viskosität wird jedoch durch die größere Dielektrizitätskonstante wieder etwas aufgehoben, vergl. (26).)

Py - 3,5 DMDMA 0.04 M in H_2O/CH_3CN

Erst dieses System brachte bezüglich der Suche nach einer "Spitze" den gewünschten Erfolg. Wenn auch ihr Anteil am Gesamtsignal bei 492 nm mit 15% spürbar kleiner ausfiel als im System Py - 3,5 DMDMA in CH_3OH (40%), so kann ihre Existenz doch schon als deutlicher Hinweis dafür gewertet werden, daß die gemeinsamen Eigenschaften von H_2O und CH_3OH, nämlich die Fähigkeiten, Wasserstoffbrücken auszubilden und Protonen abzuspalten, etwas mit dem Auftreten der Spitze zu tun haben. Es ist anzunehmen, daß auch der in CH_3OH beobachtete Effekt der Ionenbandenverbreiterung (Py^-) in diesem H_2O/CH_3CN-Gemisch auftritt; zwar wurden keine so detaillierten Zwischenproduktspektren wie in CH_3OH aufgenommen, doch läßt sich diese Vermutung damit begründen, daß beiderseits der Ionenbande bei 492 nm höhere Anteile der Spitzen von ca. 25% am jeweiligen Gesamtsignal gefunden wurden.

Die Ionenausbeute wurde im Vergleich zum System Py - 3,5 DMDMA in CH_3CN gemessen. Das Ergebnis lag mit

$$\frac{E^{492}_{imax}\ (H_2O/CH_3CN)}{E^{492}_{imax}\ (CH_3CN)} = 0.52$$

wiederum im richtigen Bereich, da die Viskosität des H_2O / CH_3CN-Gemisches bei dem angegebenen Mischungsverhältnis mit $\eta \approx 0.95$ cP[83] anzusetzen ist und damit etwa der Viskosität von DMF entspricht.

Die relativ kleinen Extinktionen sind auch der Grund, warum in diesem System noch keine genaue Auswertung des Triplettsignals erfolgte. Diese muß späteren Untersuchungen, eventuell unter Verwendung höherer Einwaagekonzentrationen, vorbehalten bleiben. Aus den vorliegenden Ergebnissen läßt sich jedoch schon entnehmen, daß rasch gebildete Triplettmoleküle nur in sehr kleiner Konzentration auftreten.

Schließlich ergab der Vergleich der in diesem System auftretenden Exciplexfluoreszenz mit derjenigen in CH_3OH ein Verhältnis von nur 1:8, was noch einmal zeigte, daß Exciplexemission und Auftreten der "Spitze" nicht ein und demselben Zwischenprodukt zugeschrieben werden können.

4. Diskussion

Da die in Abschnitt 3.3. beschriebenen, an ungelöschten Proben von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführten Experimente einerseits vorbereitenden Charakter hatten, andererseits dazu dienten, die Brauchbarkeit der Apparatur für Messungen im Nanosekundenbereich zu demonstrieren, soll hier auf eine weitergehende Diskussion verzichtet werden. Vielmehr sollen die Fragen besprochen werden, die sich im Zusammenhang mit den Untersuchungen an den zahlreichen gelöschten Systemen in polaren Lösungsmitteln ergaben und bisher offen geblieben sind.

4.1. Gelöschte Systeme in CH_3CN

Beim Vergleich der Ergebnisse, die bei der Fluoreszenzlöschung von Pyren mit den verschiedenen Elektronendonatoren und -akzeptoren erhalten wurden ($c_Q \geq 0.02$ M), fällt insbesondere die unterschiedliche Ausbeute an Ionen auf. Sie war, bezog man sie auf die Konzentration ursprünglich angeregter Singlettmoleküle, mit mindestens 80% am größten in den Systemen mit DCNB und den aromatischen Aminen, am geringsten ($\approx$ 4%) bei der Löschung mit DABCO. Emissionsexperimente hatten gezeigt, daß in den hier verglichenen Systemen nicht etwa entsprechend unterschiedliche Löschgrade vorlagen (die sich auch in einem langsameren Anstieg der Ionenkonzentration bemerkbar gemacht hätten), sodaß davon ausgegangen werden kann, daß zunächst nahezu alle angeregten Singlettmoleküle ($\frac{\tau}{\tau_0} \leq 0.01$) in Ionenpaare überführt wurden. Dann bedeutet die verschiedene Ausbeute an (freien) Ionen aber, daß in Konkurrenz zur Trennung Ionenpaare unterschiedlich schnell direkt in andere Zustände übergingen (k_{id}).

Diese geminale Rekombination führte in einigen Fällen (Py - DABCO, Py - DATCD) zu einer außerordentlich raschen Wiederbesetzung des Grundzustandes praktisch unter Umgehung

des dazwischenliegenden Triplettzustandes. Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_{ig} von bis zu $2 \cdot 10^{11}$ s^{-1} waren überraschend hoch in Anbetracht des großen Betrages an elektronischer Energie, der bei dieser Elektronen-(rück)übertragung umgesetzt werden muß. Die Theorie von Marcus[84], die die Geschwindigkeiten einer Reihe von Elektronenübertragungsreaktionen in Übereinstimmung mit experimentellen Daten beschreiben konnte, liefert viel zu kleine Werte. Möglicherweise läuft eine solche Reaktion nach Fischer[85] derart ab, daß sich die Grundzustandsmoleküle direkt nach dem Elektronensprung in hoch angeregten Schwingungsniveaus befinden, um anschließend sofort zu relaxieren. Nach dieser Theorie ist die Größe von k_{ig} vom Vorhandensein sog. "promoting modes" abhängig.

Die Untersuchung dieser Systeme mit schnell rekombinierenden Ionenpaaren mit Hilfe der ps-Spektroskopie könnte vielleicht weitere Erkenntnisse liefern, wenn auch das Abklingen der Ionen nicht direkt beobachtet werden kann; die Lebensdauer des gelöschten Singlettzustandes von minimal 0.5 ns bildet in jedem Fall eine untere Grenze für alle folgenden Zeitfunktionen.

In allen Systemen wurden Triplettmoleküle gefunden oder zumindest vermutet, die nicht durch ISC von $^1Py^*$ oder durch homogene Ionenrekombination gebildet worden sein konnten. Die Tatsache, daß auch sie in unterschiedlicher Ausbeute auftraten, und zwar in der geringsten Konzentration in den Systemen mit starker geminaler Rekombination zum Grundzustand, führt zu dem Schluß, daß die Übergänge der Singlettionenpaare in Grundzustand (k_{ig}) und Triplettzustand (k_{iT}^S) in Konkurrenz zueinander ablaufen. Von einer prompten Triplettbildung, wie sie von Ottolenghi zur Erklärung der schnell entstandenen Triplettmoleküle vorgeschlagen wurde, würde man erwarten, daß sie unabhängig vom Übergang in den Grundzustand immer gleich wirksam sein sollte, da sie sogar mit der Relaxierung der Ionenpaare konkurrieren müßte. Wegen

dieses Widerspruchs kann dieser Mechanismus in den untersuchten Systemen als nicht sehr relevant angesehen werden, vielmehr bietet sich die hyperfeinwechselwirkungsunterstützte Triplettbildung nach Brocklehurst[34] an. Zwar müssen auch bei dieser Erklärung noch prinzipielle Schwierigkeiten überwunden werden, z.B. könnte man meinen, daß die mittlere Lebensdauer der Ionenpaare von < 0.1 ns nicht ausreicht, um eine Spinumkehr durch Hyperfeinwechselwirkung zu ermöglichen; auch konnte keine ausgeprägte Abhängigkeit dieser schnellen Triplettbildung von den Hyperfeinkopplungskonstanten beobachtet werden. Andererseits ist dieser Mechanismus theoretisch verständlich, seine Ableitung beruht auf gesicherten Tatsachen.* Eine Geschwindigkeitskonstante, wie sie im System Py - DCNB zu $k_{iT}^{S} \leq 5 \cdot 10^{8}\ s^{-1}$ abgeschätzt wurde, erscheint durchaus vernünftig.

Nach Ottolenghi sollte man auch in einem System, in dem die (relaxierten) Ionenpaare unterhalb des tiefsten Triplettzustandes liegen (Py - TCNB), eine prompte Triplettbildung erwarten, da sie von dem nichtrelaxierten, energetisch mit dem angeregten Singlettzustand auf einer Höhe liegenden Ionenpaar ausgeht. Sie wäre auch die einzige Triplettbildung, da eine homogene Ionenrekombination nur zu Grundzustandsmolekülen führt. Das Experiment ergab keinerlei Hinweise auf eine $^{3}Py^{*}$-Absorption, sodaß auch durch dieses Ergebnis der prompte Mechanismus stark in Frage gestellt werden muß.

Weiterhin lassen sich auch die Ergebnisse der gemischt-gelöschten Experimente bezüglich der Triplettbildung nicht nach Ottolenghi, wohl aber nach Brocklehurst verstehen. Die geringe Konzentration an schnell gebildeten Triplett-

---

* Am Institut werden z.Zt. Rechnungen und Experimente durchgeführt, in denen die Einzelheiten des Mechanismusses eingehend untersucht werden;[86] u.a. werden Magnetfeldexperimente gemacht, da man eine Magnetfeldabhängigkeit des Übergangs in den Triplettzustand erwartet.

molekülen kann man dadurch erklären, daß die Wiederbegegnung eines auf kurze Distanz getrennten Ionenpaares, bis zu der eine Spinumkehr erfolgt sein kann, durch die Desaktivierung der Pyrenionen weitgehend unterbunden wurde. Der beim Vergleich der Systeme Py - DEA - DCNB und Py - DABCO - DCNB gefundene Unterschied in der Triplettausbeute ist in der raschen geminalen Rekombination des Ionenpaares $^1(Py^-...DABCO^+)$ begründet, außerdem kann die doppelt so hohe Löscherkonzentration im System Py - DABCO - DCNB die Pyrenionen noch effektiver desaktivieren.

Neben der geminalen Rekombination von Singlettionenpaaren zum Triplettzustand, unterstützt durch die Hyperfeinwechselwirkung, sollte auch der entsprechende umgekehrte Prozeß möglich sein, nämlich die Bildung von Ionenpaaren im Singlettzustand aus primär erzeugten Triplettionenpaaren. Allerdings sollten hier wegen der geringeren Wahrscheinlichkeit einer Gesamtsinglettspinbildung kleinere Geschwindigkeitskonstanten vorliegen. Das im System DEA - DCNB 10^{-3} M gemessene Ionensignal diente dazu, den Anteil der bei der Singlettlöschung von Py durch DCNB geminal rekombinierten Ionenpaare abzuschätzen, indem vorausgesetzt wurde, daß alle bei der Triplettlöschung von DEA bzw. DCNB gebildeten (Triplett-) Ionenpaare getrennt wurden und als freie Ionen erschienen. Umgekehrt kann man schließen, daß bei einer Annahme einer Ionenausbeute im System Py - DCNB 0.02 M von 80% (wie sie sich beim Vergleich von k_r^i und k_r^T ergab) weniger als 5% der im System DEA - DCNB 10^{-3} M entstandenen Ionenpaare in den Grundzustand übergingen. Das Ergebnis hängt noch etwas von dem Wert für ϕ_{isc}(DEA) ab; könnte man die Löscherkonzentration ohne Komplikationen in weiten Grenzen ändern und auf diese Weise die relativen Anteile von Singlett- und Triplettlöschung variieren, so wäre eine Extrapolation auf reine Triplettlöschung möglich.

Ließ sich bei der geminalen Rekombination der Ionen keine Gesetzmäßigkeit bei der Abhängigkeit der Geschwindigkeits-

konstanten k_{id} von der Lage des Ionenpaars feststellen, so war die Situation bei der homogenen Rekombination anders. Hier hing die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_r^i sehr wohl davon ab, ob die Ionen bei ihrer Begegnung nur zu Grundzustandsmolekülen rekombinieren (Py - TCNB, Löscherionen in gemischt-gelöschten Experimenten) oder aber auch einen Triplettzustand bevölkern konnten. Theoretische Überlegungen sowie experimentelle Ergebnisse[87)-89)] fordern nämlich im letzten Fall, daß 3 von 4 Begegnungen der sich in einem Dublettzustand befindlichen Radikalionen zu einem Ionenpaar mit Gesamttriplettzustand führen, das rasch in ein Molekül im Triplett- und ein Molekül im Grundzustand übergeht. Geht man von der Gültigkeit der Formel (28) aus, die die Rekombinationsgeschwindigkeit entgegengesetzt geladener Ionen ohne Berücksichtigung einer Rekombinationswahrscheinlichkeit berechnen läßt, so stünde in einem Lösungsmittel bekannter Dielektrizitätskonstante bei Kenntnis der Diffusionskonstanten und des Begegnungsabstandes der Ionen (sowie bei Vernachlässigung einer Triplettbildung aus Singlettionenpaaren) die Geschwindigkeitskonstante k_r^T für die verzögerte Triplettbildung mit $k_r^T = 0.75\ k_{rec}$ automatisch fest. Umgekehrt könnte man bei experimentell bestimmtem k_r^T die Gültigkeit der Formel (28) überprüfen. Leider ist bisher die experimentelle Bestimmung von k_r^T zu ungenau, als daß sie zur Überprüfung von k_{rec} herangezogen werden könnte; andererseits zeigt der Wert in dem System Py - DCNB von $k_r^T = (3.9 \pm 0.3) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$, daß bei Annahme des 3:1-Verhältnisses eine relativ gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und gefordertem k_r^T besteht.

Das Abklingen der Ionen wird durch Übergänge der bei der Begegnung in einem Gesamtsinglettzustand gebildeten Ionenpaare in Triplett- und Grundzustand zusätzlich beschleunigt, sodaß man hier $k_r^i > 0.75\ k_{rec}$ erwartet. Die in den Systemen mit DCNB und aromatischen Aminen gefundenen Werte von $k_r^i = (4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ bzw. $k_r^i = (4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ scheinen diese Erwartung zu bestätigen. Man darf jedoch nicht

vergessen, daß bei der Bestimmung einer bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten immer die Extinktionskoeffizienten der Zwischenprodukte eine Unsicherheit bewirken, da sie in den wenigsten Fällen in den verwendeten Lösungsmitteln bestimmt wurden. Zusätzlich wies das Abbiegen der Gerade in der 1/E-Darstellung der Signale mancher Systeme (Py - DEA, Py - TATCD) darauf hin, daß neben der homogenen Ionenrekombination noch weitere Reaktionen abliefen, die somit die Anfangssteigung etwas vergrößern konnten.

In Systemen, in denen die homogene Rekombination der Ionen nur zum Grundzustand führen konnte, wurden Geschwindigkeitskonstanten gefunden, die mit $k_r^i = (1.25 \pm 0.1) \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ (DEA - DCNB 10^{-3}) bzw. $k_r^i = (1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ (Py - DEA - DCNB) schon relativ dicht an $0.25 \cdot k_{rec} = (1.35 \pm 0.1) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ heranreichten. Offensichtlich muß man auch hier wieder mit hohen Werten für k_{ig} rechnen, will man an der Vorstellung festhalten, daß eine von vier Begegnungen der Ionen zu einem Gesamtsinglettspin führt. Für $k_r^i = 1.25 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ würde man allerdings mit $0.25 \cdot k_{rec} = 1.35 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ und $k_{sep} = 7 \cdot 10^9\ s^{-1}$ einen Wert für k_{ig} von $k_{ig} \approx 8.5 \cdot 10^{10}\ s^{-1}$ erhalten, der insgesamt etwas zu hoch erscheint. Möglicherweise wurde bei der Bestimmung von k_r^i von zu großen Extinktionskoeffizienten ausgegangen, andernfalls wäre es ein Hinweis, daß k_{rec} in Wirklichkeit noch größer ist als bisher angenommen.

Deutlich außerhalb des möglichen Bereiches lag der im System Py - TCNB bestimmte Wert für die Geschwindigkeitskonstante des Ionenabklingens von $(2.6 \pm 0.4) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$, er kann auf keinen Fall einer bimolekularen Rekombination der Ionen allein zugeschrieben werden. Möglicherweise führten geringe Spuren einer Verunreinigung zu einem beschleunigten Abklingen. Bei einem kleinen Signal, wie es hier vorlag, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob es sich um eine Reaktion handelt, die nach reiner 2. Ordnung verläuft.

4.2 Gelöschte Systeme in CH_3OH

Die Ergebnisse bei der Löschung von $^1Py^*$ mit den 3 aromatischen Aminen in CH_3OH sprechen dafür, daß die in CH_3CN herausgearbeiteten Prozesse auch in Methanol ablaufen. Die verzögerte Triplettbildung in den Systemen Py - DEA, Py - DMA und Py - 3,5 DMDMA ist zwar nicht so ausgeprägt wie in CH_3CN, doch ist sie zweifelsfrei vorhanden. Aus diesem Grunde muß die homogene Ionenrekombination als eine der möglichen Reaktionen, denen die Ionen in CH_3OH unterworfen sind, berücksichtigt werden. Von der geminalen Rekombination kann man erwarten, daß sie wegen der kleineren Geschwindigkeitskonstanten k_{sep} eine stärkere Rolle spielt als in CH_3CN; die deutlich geringeren Ausbeuten der Ionen sind ein sicheres Indiz dafür.

Auf der anderen Seite weist die Tatsache, daß das langsame Abklingen der (getrennten) Ionen auf keinen Fall einer Reaktion 2. Ordnung folgt, sowie das Auftreten der "Spitzen" darauf hin, daß neben den beiden Prozessen der geminalen und der homogenen Rekombination noch zusätzliche Reaktionen ablaufen. Nach den Untersuchungen von Dorfman[90] ist zu vermuten, daß Protonenübertragungsreaktionen stattfinden. Für die getrennten Ionen wären folgende Schritte denkbar:

$$Py^- + ROH \xrightarrow{k_{ROH}} PyH\cdot + RO^-$$

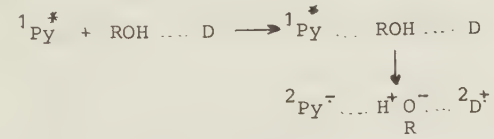
$$PyH\cdot + D^+ \longrightarrow PyH^+ + D$$

$$PyH^+ + RO^- \longrightarrow Py + ROH$$

Bei einem durchaus möglichen Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_{ROH} von $5\cdot10^5 s^{-1}$ könnte die Protonenübertragung schon mit der homogenen Ionenrekombination ($k = k_r^i \cdot c_{D^+} \approx 7\cdot10^5 s^{-1}$ zu Anfang) konkurrieren, bei abnehmender Ionenkonzentration gewinnt sie sogar noch an Bedeutung. Wie sich bei der logarithmischen Auswertung des Ionensignals bei 492 nm bestätigte, nähert sich diese bei langen Zeiten einer Geraden.

Nachdem 2 andere Möglichkeiten der Bildung der "Spitzen",

nämlich durch verstärkte geminale Rekombination der Ionen oder aber durch Absorption der Exciplexe mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden können, liegt nahe, auch ihr Auftreten Protonenübertragungsreaktionen zuzuschreiben. Wegen vorhandener Wasserstoffbrücken zwischen Alkoholen und Aminen (Stickstoff) ist es wahrscheinlich, daß Elektronenübertragungen in Anwesenheit eines Alkoholmoleküls zwischen $^1Py^*$ und D erfolgen. Nach der Bildung der Ionen würde sich das Proton des Alkohols sofort dem Py^--Anion zuwenden, schematisch dargestellt:



Durch die Wechselwirkung zwischen Proton und $^2Py^-$-Radikalanion wäre die beobachtete Verbreiterung der Py^--Absorptionsbanden erklärbar.

Ein vollständiger Übergang des Protons unter Bildung eines PyH·-Radikal bringt die Py^--Ionen und damit ihre Absorption zum Verschwinden, so daß man sich gut vorstellen kann, daß ein Teil der insgesamt gebildeten Ionen auf diese Weise desaktiviert wird. Zwar kann der unterschiedliche Anteil dieses Prozesses in den verschiedenen Systemen (DEA, DMA, 3,5 DMDMA) hier noch nicht erklärt werden kann, auch ist noch nicht klar, in welchem Zustand eine Triplettbildung erfolgen kann, doch bietet diese Deutung den Vorteil, die spezielle Lösungsmitteleigenschaft von Alkoholen (und auch von Wasser) zu berücksichtigen. Unter diesem Gesichtspunkt sollten weiterführende Überlegungen und Experimente darauf gerichtet sein, die möglicherweise noch komplexer ablaufenden Prozesse aufzuklären.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde mit ns-Emissions- und Absorptionsspektroskopischen Methoden die Fluoreszenzlöschung eines aromatischen Kohlenwasserstoffes, Pyren, durch verschiedene Elektronendonatoren und -akzeptoren untersucht. Die Löschung erfolgte dabei in Lösungsmitteln hoher Polarität ($\varepsilon > 30$), von denen bekannt war, daß in ihnen im wesentlichen die Radikalionen und der aromatische Kohlenwasserstoff im Triplettzustand als Folgeprodukte auftraten.

Bei der Messung der Ausbeute, mit der die (freien) Ionen gebildet wurden, ergaben sich in CH_3CN Werte, die, bezogen auf die Konzentration ursprünglich angeregter und gelöschter Moleküle, zwischen $\gtrsim$ 80% bei der Löschung durch aromatische Amine und DCNB und $\lesssim$ 5% im Fall der Löschung durch DABCO lagen. Dieses Verhalten wurde durch eine unterschiedlich starke geminale Rekombination innerhalb der bei der Elektronenübertragung entstehenden Singlettionenpaare gedeutet. Dabei spielte der Übergang in den Grundzustand eine bevorzugte Rolle, hier wurden Geschwindigkeitskonstanten k_{ig} von $k_{ig} \approx 1.5 \cdot 10^9\ s^{-1}$ bis $k_{ig} \approx 2 \cdot 10^{11} s^{-1}$ gefunden. (Aus dem letzten Ergebnis ermittelt man eine Lebensdauer des Ionenpaares $^1(Py^- \ldots DABCO^+)$ von nur etwa 5 ps.)

Die Größe der Geschwindigkeitskonstanten k_{ig} hängt neben der Natur des Löschmoleküls auch davon ab, ob das Ionenpaar energetisch über oder unter dem tiefsten Triplettzustand des Systems (dem Triplettzustand des primär angeregten Aromaten) liegt, wie die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Löschung mit den sonst ähnlichen Elektronenakzeptoren DCNB und TCNB zeigen. Jedoch ließ sich bei einer Lage oberhalb des Triplettzustandes kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Ionenpaarenergie und Desaktivierung zum Grundzustand aufzeigen.

Neben der geminalen Rekombination der Ionenpaare ist ihre

Trennung (gegen die elektrischen Anziehungskräfte) für die Ausbeute an (freien) Ionen entscheidend. Neben der relativ hohen Dielektrizitätskonstanten von CH_3CN spielt die geringe Viskosität dieses Lösungsmittels eine wichtige Rolle. Beide Größen ermöglichen hier eine Geschwindigkeitskonstante für die Separation von $k_{sep} \approx 7 \cdot 10^9\ s^{-1}$, sodaß bei nicht allzu starker geminaler Rekombination ein großer Teil der Ionenpaare getrennt werden kann. Die Ausbeute nimmt sofort ab, wenn Polarität oder/und Viskosität erniedrigt werden. Dies konnte insbesondere beim Vergleich der Lösungsmittel CH_3CN und DMF beobachtet werden.

Als ein wichtiger Prozeß für das Verschwinden der getrennten Ionen ist die Elektronenrückübertragung bei homogener Ionenrekombination anzusehen. Auch hierbei erwies sich für die Geschwindigkeitskonstante die relative Lage von Ionen- und Triplettenergie als entscheidend. Von ihr hängt die Rekombinationswahrscheinlichkeit ab, wie in einer Reihe von Beispielen gezeigt werden konnte.

Für die Triplettbildung wurden zwei der Rekombination der Ionen entsprechende Mechanismen gefunden. Die geminale Rekombination von Ionenpaaren führte, vermutlich unter dem Einfluß der Hyperfeinwechselwirkung, zu einer schnellen Bildung von Triplettmolekülen. Die Tatsache, daß diese Triplettbildung in Systemen mit starker geminaler Rekombination zum Grundzustand praktisch keine Rolle spielte oder aber bei rascher Desaktivierung der Ionen (gemischt-gelöschte Experimente) an Bedeutung verlor, zeigte, daß es sich nicht um eine "prompte" Bildung handeln konnte, die gegen solche Änderungen unempfindlich sein sollte.

Eine weitere Möglichkeit der Triplettbevölkerung in gelöschten Systemen ist durch die homogene Rekombination der getrennten Ionen gegeben. Diese Art der Triplettbildung war erwartungsgemäß besonders gut dann zu beobachten, wenn hohe Ausgangskonzentrationen an Ionen vorlagen. Die Geschwin-

digkeitskonstante k_r^T sollte wegen der Möglichkeit für die Ionenpaare, bei der Begegnung insbesondere in einem Gesamtsinglettspinzustand zum Grundzustand überzugehen, kleiner sein als die entsprechende Geschwindigkeitskonstante für das Ionenabklingen, k_r^i. In einem unter diesem Gesichtspunkt untersuchten Beispiel schien sich diese Erwartung zu bestätigen, es ergab sich hier ein Verhältnis $k_r^T : k_r^i$ von 0.9

Eine besondere Stellung nahmen in den Untersuchungen die Lösungsmittel CH_3OH (wahrscheinlich trifft dies auch für andere Alkohole zu) und H_2O (in Form eines H_2O/CH_3CN-Gemisches) ein. Neben den eben beschriebenen Prozessen spielte hier eine weitere Reaktion eine wichtige Rolle, sie verursachte sowohl ein schnelles Abklingen von Ionen im ns-Bereich als auch eine entsprechende Triplettbildung. Eine mögliche Erklärung, die eine Protonenübertragung vorsieht, wurde diskutiert.

An einem Beispiel wurde die Elektronenübertragung im Triplettzustand im Lösungsmittel CH_3CN untersucht. Es konnte die Erwartung bestätigt werden, daß die dabei entstehenden Triplettionenpaare nur in ganz geringem Umfang direkt in den Grundzustand übergehen, die Ionenausbeute in diesem System betrug, bezogen auf die gelöschten Triplettmoleküle, mehr als 95%.

6. Literaturverzeichnis

(1) H. Leonhardt, A. Weller, Z.physik.Chem. N.F. 29, 277 (1961)
H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, Ber.Bunsenges.physik.Chem., 72, 257 (1968)
T. Okada, H. Oohari, N. Mataga, Bull.Chem.Soc.Japan, 43, 2750 (1970)
N. Orbach, R. Potashnik, M. Ottolenghi, J.Phys.Chem., 76, 1133 (1972)

(2) H. Schomburg, H. Staerk, A. Weller, Vortrag auf der 6. Internationalen Photochemiekonferenz in Bordeaux, Sept. 1971
H. Schomburg, H. Staerk, A. Weller, Chem.Phys.Letters 21, 433 (1973); 22, 1 (1973)
N. Orbach, J. Novros, M. Ottolenghi, J.Phys.Chem. 77, 2831 (1973)

(3) H. Leonhardt, A. Weller, Ber.Bunsenges.physik.Chem., 67, 791 (1963)

(4) C. R. Goldschmidt, R. Potashnik, M. Ottolenghi, J.Phys.Chem. 75, 1025 (1971)
M. Ottolenghi, Acc.Chem.Research, 6, 153 (1973)

(5) E. J. Land, J. T. Richards, J. K. Thomas, J.Phys.Chem. 76, 3805 (1972)

(6) J. B. Birks, Photophysics of aromatic molecules, Wiley-Interscience, New York (1970)
I. B. Berlman, Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules, Academic Press, New York (1965)
UV-Atlas, Verlag Chemie, Weinheim
J. N. Murrell, Elektronenspektren organischer Moleküle, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967

(7) J. R. Novak, M. W. Windsor, J.Chem.Phys., 47, 3075 (1967)

(8) A. Müller, Z.Naturf., 23a, 946 (1968)

(9) G. Porter, M. R. Topp, Nature, 220, 1229 (1968)

(10) R. Bonneau, J. Faure, J. Joussot-Dubien, Chem.Phys.Lett., 2, 65 (1968)

(11) R. Mc Neil, J. T. Richards, J. K. Thomas, J.Phys.Chem. 74, 2290 (1970)

(12) C. R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, G. Stein, Israel J. Chem. 8, 29 (1970)

(13) Y. Nakato, N. Yamamoto, H. Tsubomura, Chem.Phys.Lett., 2, 57 (1968)

(14) G. Porter, M. R. Topp, Proc. Roy. Soc. London, A 315, 163 (1970)

(15) H. Masuhara, N. Mataga, Chem.Phys.Letters 6, 608 (1970)

(16) W. Rapp, Doktorarbeit, Berlin (1968)

(17) H.-E. Lessing, Doktorarbeit, Berlin (1970)

(18) Th. Förster, K. Kasper, Z.physik.Chem. N.F. 1, 275 (1954)

(19) A. Weller, Z.phys.Chem. N.F. 15, 438 (1958)
J. B. Birks, D. J. Dyson, I. H. Munro, Proc.Roy.Soc. London, A 275, 575 (1963)

(20) A. Weller, in "Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics" (Nobel-Symposium 5), S. Claesson ed., Almquist u. Wiksell, Stockholm (1967)

(21) H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, J.Chem.Phys., 47, 1183 (1967)

(22) H. Knibbe, K. Röllig, F.P. Schäfer, A. Weller, J.Chem.Phys. 47, 1184 (1967)

(23) N. Mataga, K. Ezumi, Bull.Chem.Soc.Japan, 40, 1355 (1967)

(24) K. H. Grellmann, A.R. Watkins, A. Weller, J. Luminescence 1, 2, 678 (1970), 1. Teil

(25) H. Knibbe, Doktorarbeit, Amsterdam (1969)

(26) H. Schomburg, Diplomarbeit, Göttingen (1971)

(27) C. R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, J.Phys.Chem. 74, 2041 (1970)

(28) C. R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, Chem.Phys.Letters 4, 570 (1970)

R. Potashnik, C. R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, A. Weller, J.Chem.Phys. 55, 5344 (1971)

(29) M. Schulz, Doktorarbeit, Göttingen (1974)

(30) K. H. Grellmann, U. Suckow, Chem.Phys.Letters 32, 250 (1975)

(31) H. Masuhara, N. Tsujino, N. Mataga, Chem.Phys.Letters 12, 481 (1972)

(32) O. Inacker, K. Kuhn, Chem.Phys.Letters 27, 471 (1974); 28, 15 (1974)

(33) J. Bargon, H. Fischer, U. Johnson, Z.Naturforschung 22a, 1551 (1967)

(34) B. Brocklehurst, Chem.Phys.Letters, 28, 357 (1974)

(35) K. H. Grellmann, A. R. Watkins, A. Weller, J.Luminescence, 1,2, 678 (1970) 2. Teil

(36) M. Pinsky, H. Schomburg, H. Staerk, A. Weller, Vortrag auf der 6. Internationalen Photochemiekonferenz in Bordeaux, 1971

(37) H. Staerk, Doktorarbeit, München (1969)

(38) J. W. Hunt, J. K. Thomas, Radiation Research 32, 149 (1967)

(39) A. Müller, Habilitationsschrift, Stuttgart (1970)

(40) J. W. Boag, Transact. Faraday Soc. 64, 677 (1968)

(41) D. Bebelaar, Chem.Phys. 3, 205 (1974)

(42) H. Beens, A. Weller, in: Molecular Luminescence, ed. E. C. Lim, Benjamin, New York (1969)

(43) H. Lund, Acta Chem. Scand. 11, 1323 (1957)

(44) E. S. Pysh, N. C. Yang, J.Am.Chem.Soc. 85, 2124 (1963)

(45) P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth, G. K. Fraenkel, J.Am.Chem.Soc. 85, 683 (1963)

(46) N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, Chem.Rev. 68, 449 (1968)

(47) A. Zweig, A. H. Maurer, B. G. Roberts, J.Org.Chem. 32, 1322 (1967)

(48) A. Zweig, Advan. Photochem. 6, 425 (1968)

(49) S. F. Nelsen, P. J. Hintz, J.Am.Chem.Soc. 24, 7114 (1972)

(50) D. Rehm, A. Weller, unveröffentl. Ergebnisse

(51) K. Röllig, Doktorarbeit, Marburg (1966)

(52) D. Lavalette, R. Bensasson, B. Amand, E.J. Land, Chem.Phys.Letters 10, 331 (1971)

(53) J. T. Richards, G. West, J. K. Thomas, J.Phys.Chem. 74, 4137 (1970)

(54) W. Heinzelmann, H. Labhart, Chem.Phys.Letters 4, 20 (1969)

(55) G. Porter, M. W. Windsor, Proc.Roy.Soc.London, A 245, 238 (1958

(56) M. Tamir, M. Ottolenghi, Chem.Phys.Letters 6, 369 (1970)

(57) M. Ottolenghi, Chem.Phys.Lett. 12, 339 (1971)

(58) G. Beck, J. K. Thomas, Chem.Phys.Letters 13, 295 (1971)

(59) P. Debeye, Trans.Electrochem.Soc. 82, 265 (1942)

(60) H. Labhart, Helvetica Chimica Acta 47, 2279 (1964)

(61) J. B. Birks, D. J. Dyson, Proc.Roy.Soc. A 275, 135 (1963)

(62) M. v. Smoluchowski, Physik. Z. 17, 557, 583 (1916)

(63) M. Eigen, Prog. React. Kinetics 2, 287 (1964);
A. Weller, persönl. Mitteilung

(64) D. F. Othmer, M. S. Thakar, Ind.Eng.Chem. 45, 589 (1953)
A. E. Stern, E. M. Irish, H. Eyring, J.Phys.Chem. 44, 981 (1940)

(65) W. J. Aalbersberg, G. J. Hoytink, E. L. Mackor,
W. P. Weijland, J.Chem.Soc.London, Part 3, 3049 (1959)

(66) S. Nagakura, private Mitteilung 1971

(67) J. Jagor-Grodzinski, M. Feld, S.L. Yang, M. Szwarc,
J.Phys.Chem. 69, 628 (1965)

(68) M. Eigen, Prog. React. Kinetics 2, 287 (1964)

(69) G. J. Hoytink, Discussions Faraday Soc. 45, 14 (1968)

(70) L. R. Faulkner, A. J. Bard, J.Am.Chem.Soc. 91, 6497 (1969)
H. Tachikawa, A. J. Bard, Chem.Phys.Letters 26, 10 (1974)

(71) G. Levin, M. Swarc, Chem.Phys.Letters 30, 116 (1975)

(72) eigene Messung

(73) E. B. Sveshnikova, M. I. Snegor, Optics and Spectr. 27, 265 (1970)

(74) T. Shida, W. H. Hamill, J.Chem.Phys. 44, 2369 (1966)

(75) K. D. Cadogan, A.C. Albrecht, J.Phys.Chem. 73, 1868 (1969)

(76) T. Medinger, F. Wilkinson, Trans.Faraday Soc. 62, 1785 (1966)

(77) S. F. Nelsen, J.M. Buscheck, J.Am.Chem.Soc. 96, 6424 (1974)

(78) D. M. Goodall, N. Orbach, M. Ottolenghi, Chem.Phys.Letters 26, 365 (1974)

(79) N. Orbach, M. Ottolenghi, Chem.Phys.Letters 35, 175 (1975)

(80) H. Behret, F. Schmithals, J. Barthel, Z.phys.Chem. N.F. 96, 73

(81) d.'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Erster Band, 3. Aufl., S. 1410

(82) A. Mozumder, J.Chem.Phys. 48, 1659 (1968); 55, 3026 (1971)

(83) Landolt-Börnstein, 6. Aufl., II. Band, 5. Teil (1969), S. 714

(84) R. A. Marcus, J.Chem.Phys. 43, 679 (1965)
R. A. Marcus, J.Chem.Phys. 43, 2654 (1965)
R. A. Marcus, J.Chem.Phys. 52, 2803 (1970)

(85) R. P. v. Duynen, S. F. Fischer, Chem. Phys. 5, 183 (1974)

(86) K. Schulten, J. Werner, H. Staerk, pers. Mitteilung

(87) B. Brocklehurst, Nature 221, 921 (1969)

(88) D. Rehm, A. Weller, Israel. J. of Chem. 8, 259 (1970)

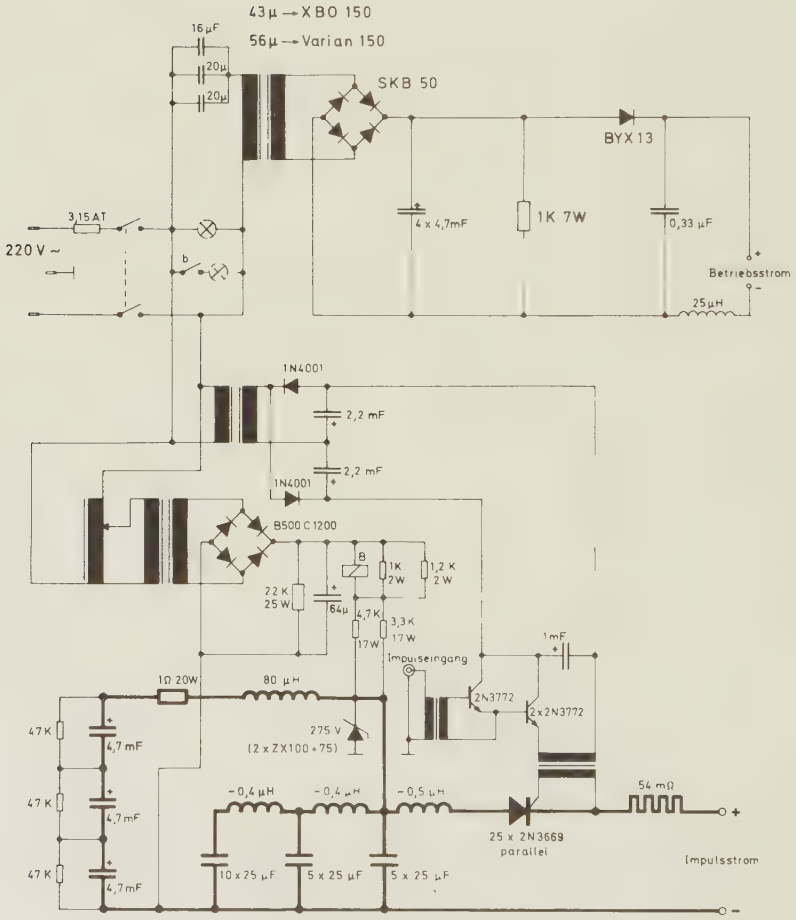
(89) J. L. Magee, J.-T. J. Huang, J.Phys.Chem. 76, 3801 (1972); 78, 310 (1974)

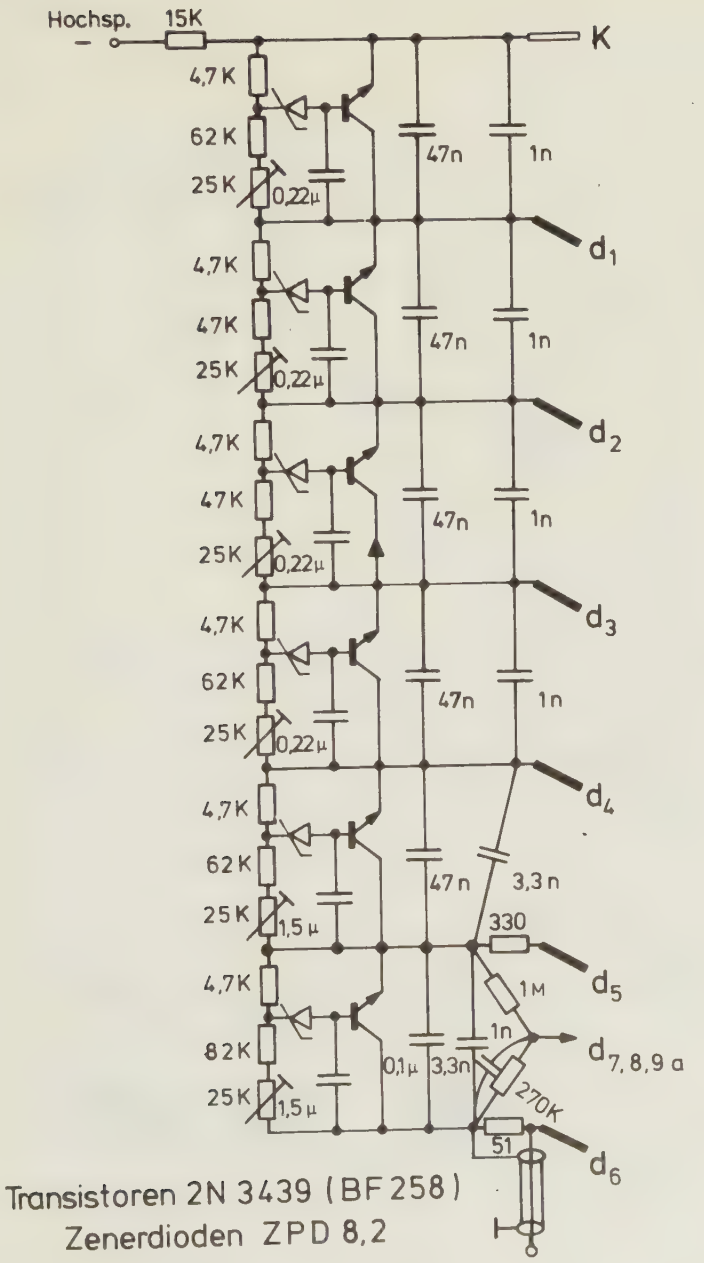
(90) S. Arai, H. Weda, F. R. Firestone, L. M. Dorfman, J.Chem.Phys. 50, 1072 (1969)

N. E. Shank, L. M. Dorfman, J.Chem.Phys. 52, 4441 (1970)

M. Szwarc, ed. Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Vol. 2, John Wiley and Sons (1974)

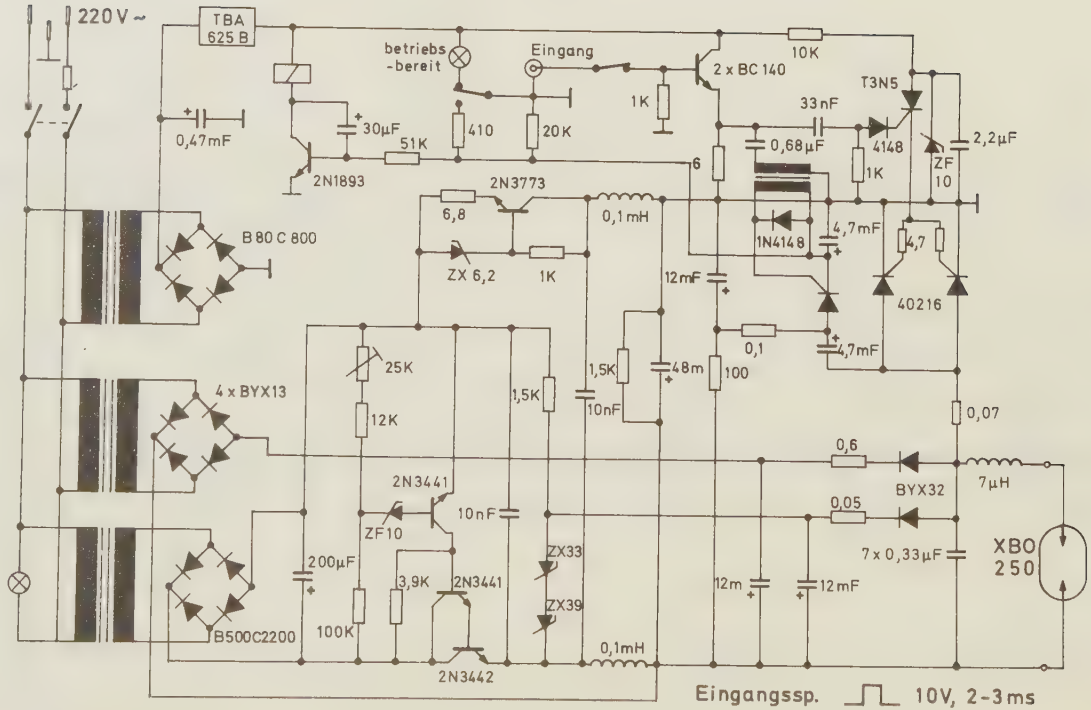
Stromimpulsnetzgerät





Schaltplan einer "aktiven" Photomultiplierverdrahtung

Impulsnetzgerät für XBO 250



Lebenslauf

19.4.1948	Geboren in Wolfhagen, Bez. Kassel, als 1. Kind des Kaufmanns Karl Schomburg und seiner Ehefrau Edith, geb. Reitze
1954 - 1958	Besuch der Volksschule in Wolfhagen
1958 - 1966	Besuch des Gymnasiums in Wolfhagen (naturwissenschaftlicher Zweig); Abitur Oktober 1966
1966 - 1969	Studium der Physik an der TU Clausthal Vordiplom April 1969
1969 - 1971	Fortsetzung des Physikstudiums an der Universität Göttingen; Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Spektroskopie, Direktor Prof. Dr. A. Weller, mit dem Thema "Untersuchung der Radikalionen- und Triplettbildung bei der Singlettlöschung angeregter Aromaten durch Elektronübertragung"; Diplom Dezember 1971
1972 - 1975	Anfertigung der vorliegenden Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie, unter der Leitung von Prof. Dr. A. Weller
Seit 1972	verheiratet mit Elisabeth Schwabe